



TITLE:

S-O配位型キレート化合物の研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

横山, 陽

CITATION:

横山, 陽. S-O配位型キレート化合物の研究. 京都大学, 1961, 薬学博士

ISSUE DATE:

1961-12-19

URL:

<https://doi.org/10.14989/73195>

RIGHT:

主論文

S-O 配位型キレート化合物の研究

横 山 陽

S-O 配位型キレート化合物の研究

横 山 陽



次

総論の部	
緒言	1
第1章 β -Mercaptoketone	4
第1節 配位子の合成	4
第2節 金属イオンとの反応および確認限度	10
第3節 Cu キレート の単離および性質	12
第4節 Cu キレート の生成機構および構造	15
第2章 β -Mercaptoacid ester	19
第1節 配位子の合成	19
第2節 金属イオンとの反応および確認限度	24
第3節 Cu, Ni キレート の単離および性質	27
第4節 Cu, Ni キレート の構造	31
第3章 β -Mercapthiothiolic acid S-ester	34
第1節 配位子の合成	35
第2節 金属イオンとの反応および確認限度	37
第3節 Cu, Ni, Co キレート の単離および性質	39
第4節 Cu, Ni, Co キレート の構造	43
第4章 β -Mercaptoacid amide	45
第1節 配位子の合成	45
第2節 金属イオンとの反応および確認限度	47
第3節 Cu, Ni キレート の単離および性質	49
第4節 Cu, Ni キレート の構造	51
第5章 O-Mercaptophenylketone, O-Mercaptobenzoic acid ester, O-Mercapthiothiobenzoic acid S-ester, O-Mercaptobenzoic acid amide	54
第1節 配位子の合成	55
第2節 金属イオンとの反応および確認限度	59

第3節	Cu, Ni, Coキレートの単離および性質	61
第4節	Cu, Ni, Coキレートの構造	72
第6章	α, β -Unsaturated- β -mercapto acid ester	74
第1節	配位子の合成	74
第2節	金属イオンとの反応および確認限度	77
第3節	Cu, Ni, Co, Fe キレートの単離および性質	79
第4節	Cu, Ni, Co, Fe キレートの構造	85
第7章	配位子の構造とキレート生成能との関係	88
第1節	金属に対する選択性	88
第2節	Irving, Williamsの安定度序列によるキレートの安定度の定性的検討	89
第3節	みかけの安定度定数	94
第4節	Ni, Coの50%抽出時のpHによるキレートの安定度の検討	96
第5節	キレート生成時のpHによるキレートの安定度の検討	103
第6節	赤外, 紫外, 可視吸収スペクトルよりのキレートの安定度の検討	105
第7節	配位子の構造とキレート生成能との関係	106
結 論		109

実 験 の 部	115
I) 第1章 実験の部	115
II) 第2章 実験の部	128
III) 第3章 実験の部	137
IV) 第4章 実験の部	143
V) 第5章 実験の部	146
VI) 第6章 実験の部	152

S-O配位型キレート化合物の研究

総論の部

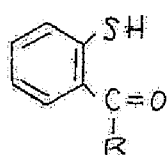
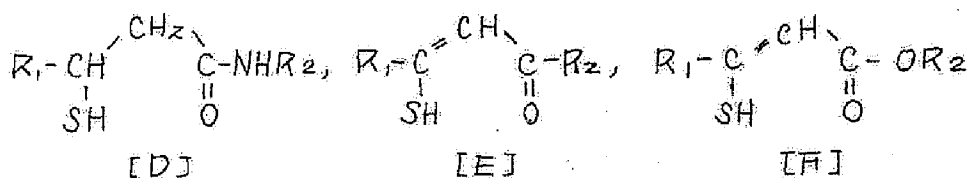
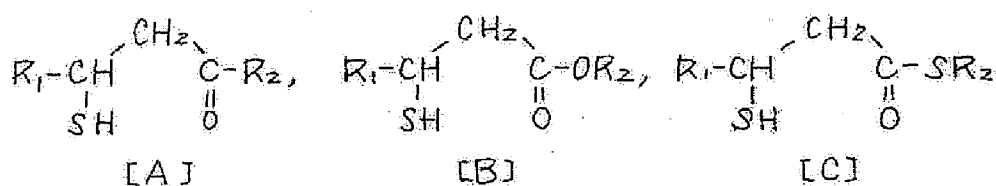
緒言

従来有機試薬として使用されている化合物をみると、ほとんどがキレート、あるいは錯体生成能を有する化合物であつて、キレート、あるいは錯体を生成することによって金属イオンの定性、定量、抽出などの目的に使用されている。錯体、あるいはキレート生成の際の一般的な配位原子は窒素、酸素、イオウであり、それらを含む原子団の種類、およびその組み合わせにより種々の錯体生成剤があるが、従来の有機試薬、特にキレート試薬をみると *Z,Z'-dipyridyl*, *O,O'-phenanthroline* のような N-N 配位型, *oxine*, *E.D.T.A.* のような N-O 配位型, β -diketone のような O-O 配位型のものが主であつて、それらのキレートの安定度、構造などの基礎的研究が広くなされている。それに比べて、イオウを配位原子とするキレート剤についての組織的な研究はほとんどない。近年 *Schwarzenbach* は錯化剤の構造とその錯体の安定度についての総説¹⁾の中で、*terminal ligand atom* としても *linking ligand atom* としても、イオウを含む試薬は一般に金属に対する配位性が高く、また鋭敏度、錯体の安定度の点からも非常に興味深いと述べ、配位原子としてのイオウの重要性を説いている。またこれに対して、一般に N-O, O-O 配位型のキレート剤は配位性が低く、多くの金属と反応すると述べている。このようにキレート剤としてイオウ化合物の重要性が認められているにもかかわらず、その研究が少ないのは、それらが試薬として安定性が低い場合が多いという問題もあるが、対応する酸素化合物に比べて合成が困難であることにも原因

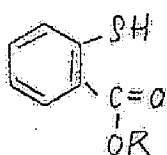
があると思われる。またイオウ化合物の中では、最近研究の多い *thiooxime* を代表とする S-N 配位型、あるいは O-dithiol のような S-S 配位型のものについての研究は少数あるが S-O 配位型キレートはスズ³⁾の例をみるにすぎず、その組織的研究は全くみられない。一方イオウと酸素とは配位する金属の選別の点で全く違った挙動を示すといわれ²⁾、このような性質の違った両原子の組み合わせである S-O 配位型配位子は興味ある性質を示すと考えられるが、その例としては SH, COOH の組み合わせによる *thioglycolic acid*³⁾、SH と OH によるスズ-dimercaptopropanol⁴⁾、および SH と CONHR による *thionalide* 類⁵⁾ などについて分析試薬としての応用研究が少数みられるにすぎず、キレートの構造、安定性などに関する基礎的研究はほとんどなく、全く未開拓の状態を残されている分野であるといえる。

著者は上記のような配位原子としてのイオウの重要性に着目し、イオウを配位子とするキレート化合物の組織的研究を計画し、その最初期イオウを含む原子団として金属との結合に最も重要であるメルカプト基と、酸素を含む原子団として β -diketone, *salicylaldehyde* などにおいて、すでに強い配位能をもつことが確認されているカルボニル基との組み合わせによって強力なキレート生成能を有する S-O 配位型化合物が得られるのではないかと考え、メルカプト基とケトン、エステル、チオールエステル、酸アミドの各種カルボニル基とを組み合わせ、二坐配位子として六員環のキレート生成が予想される [A] ~ [J] の化合物を多数合成し、金属イオンとの反応、キレート生成反応、キレートの安定性などを検討し、カルボニル基の違いによるキレート生成におよぼす影響、配位子の構造とキレート生成能との関係などを明らかにし、強力なキレート生成能を有する化合物探求の方向を求めた。

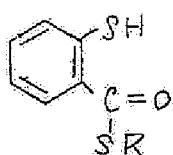
Chart, 1



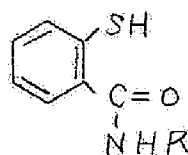
[G]



[H]



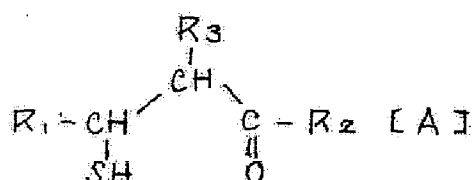
[I]



[J]

第 1 章 β -Mercaptoketone

酸性基として脂肪族メルカプト基と、電子供与基としてケト基をもち、二坐配位子となる化合物として一般式



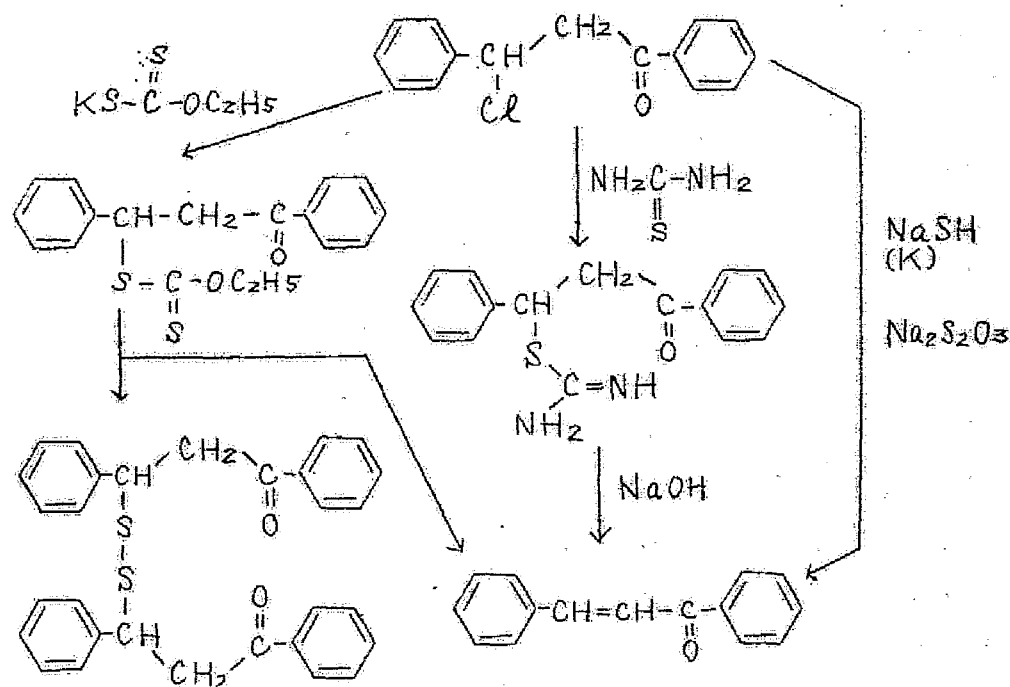
で示される β -mercaptoketone 類を合成し、それらの金属イオンとの反応、キレート生成能、キレートの性質などを検討した。

第 1 節 配位子の合成

β -mercaptoketone 類としては従来、4-methyl-4-mercaptopropan-2-one⁶⁾, β -mercapto- β -phenylpropiophenone⁷⁾ が文献にみられるにすぎない。着者は、 β -mercaptoketone として β -mercapto- β -phenylpropiophenone (I) の合成を試みた。一般にチオール基を導入する方法としては、対応するハロゲン化合物にキサントゲン酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素またはチオ酢酸を作用して合成する方法が考えられるので、 β -chloro- β -phenylpropiophenone よりこれらの方法を用いて合成しようとしたが、Chart 2 に示すようにキサントゲン酸カリウムを作用した時、bis(1,3-diphenyl-3-oxopropyl)disulfide (I') が僅かに得られたのみで、他の方法では脱ハロゲン反応を受けた α -benzylideneacetophenone が得られ、目的物を得ることができなかった。このことは後記するように β -mercaptoketone 類がアルカリに極めて不安定なことを示してお

り、従来この系統の化合物が文献に余りみられなかった原因の一つと想はれる。

Chart. 2



一方 Fromm は常圧を氷浴下 α -benzylideneacetophenone に少量の水酸化カリウムを触媒として硫化水素を付加して β -mercapto- β -phenylpropionophenone (I) を得ている⁷⁾。著者もこの方法を試みたところ、同一のものを得ることができたので、さらに置換基をもつ α -benzylideneacetophenone 類にもこの反応を試みたが反応は進行せずすべて原料回収に終わった。そこで加圧下に硫化水素を付加する方法を考案した。すなわち α -benzylideneacetophenone を無水エーテルにとかし、これは少量の triethylamine を触媒として加え、ドライアイス、アセトンで -80°C 冷却し、乾燥硫化水素を導入し、 α -benzylideneacetophenone に対して大過剰の硫化水素が導入されたことを確認して後、加圧下に加熱して反応したところ、Fromm の方法で得た (I) と同じ融点をもつ物質が得られ、混

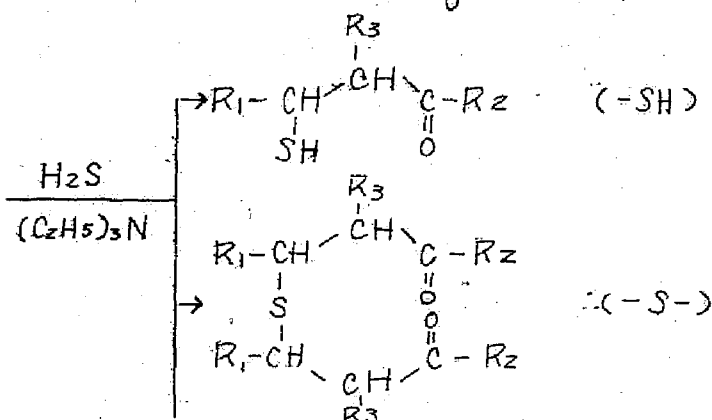
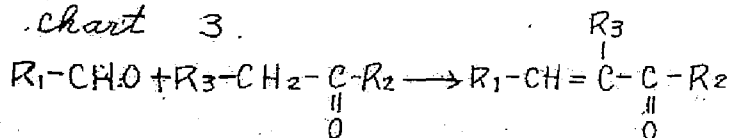
(5)

融試験の結果、融点降下を示さず、同一物質であることを認めた。この方法を他の置換基を有する α -benzylidene acetophenone 類にも応用し、目的物を得ることができた。しかし、この反応の際、目的のチオール化合物以外に反応成績体から対応する *monosulfide*, *disulfide* が同時に得られる場合があり、これらの分離が困難であった。すなわち、この系統のチオール化合物はアルカリに非常に不安定で容易に脱硫を受けるため、分離はアルカリを使用することができず、分別再結晶をくりかえして精製することができた。

つぎに、フラン、チオフエン核の硫系、イオウの配位能⁸⁾を期待して、 R_1, R_2 としてフラン、チオフエン核をもつ β -mercaptoketone 類を同様の方法で合成した。この中で、 R_1, R_2 が 2-thienyl, あるいは 2-furyl の場合のみには反応成績体の精製が非常に困難で、元素分析して確認することができなかつたが、Rheinboldt test⁹⁾に陽性で、メルカプト基の存在が明らかであり、また他の β -mercaptoketone 類と同じように金属イオンと呈色反応を示すことから、それぞれ対応する β -mercaptoketone であると思われる。

以上の結果は Table I に示しに通りである。

Chart 3.



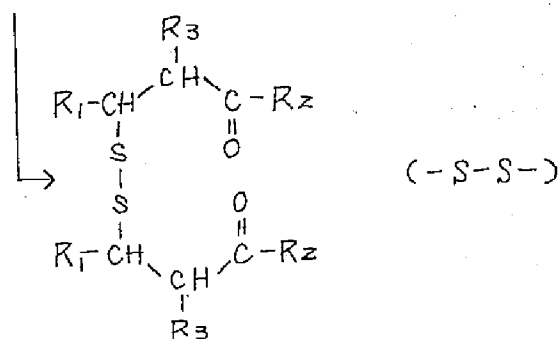











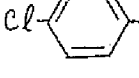





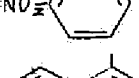

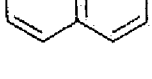















Table I

R_1	R_3	R_2	(-SH)	mp (bp) °C (-S-)	(-S-S-)
	H		(I) 102-103	—	(I') 156.5
	CH ₃		(II) 29-30 (180/4)	—	—
			(III) 126	—	—
CH ₃ O 	H		(IV) 59-60	—	(IV') 125-126
CH ₃ 	H		(V) 73	—	—
Cl 	H		(VI) 68	(VI') 98-99	(VI'') 197
	H	Cl 	(VII) 81	(VII') 30 (191/4)	(VII'') 160
	H	 OCH ₃ (VIII)	87	—	(VIII') 167-168
NO ₂ 	H		—	(IX') 158	—
	H		(X) 92-93 (7)	—	—

	H		(XI) 55~55.5	—	—
	H		(XII) 4.7	(XII') 136	(XII'') 125
	H		(XIII) 102	(XIII') 144	—
	H		(XIV) 4.5 (160~163%)	(XIV') 127	—
	H		(XV) 53	—	—
			—	(XVI') 122	(XVI'') 142

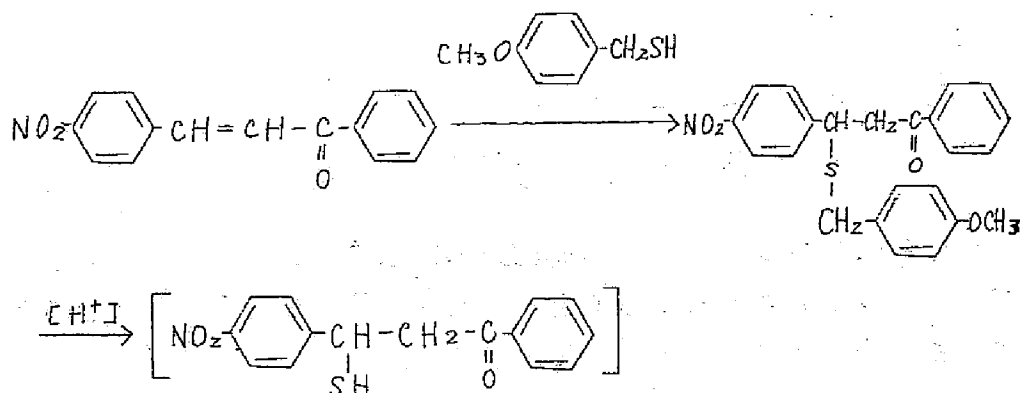
またピリジン、キノリン核をR₁にもつ β -mercaptoketone 類はその窒素の配位能から考えて、多坐配位型の優秀なキレート試薬となりうると考えられるので、その合成をも試みたが、硫化水素の付加は行われず、目的を達しなかった。

Brown¹⁰⁾, Kharasch ら¹¹⁾ は、チオエーテルの合成法として、オレフィン化合物へのチオール類の付加反応を研究し、この反応機構はチオール, RSH, が RS⁻, H⁺ に解離して二重結合に Markovnikov's rule にしたがって付加するイオンの反応であると報告しているが、この硫化水素の付加反応も、同じようなイオンの反応であろうと考えられる。したがって硫化水素の H⁺, SH⁻ の解離に重要な影響をもつ反応液の液性、また二重結合位置の電子密度などがこの反応に重要な役割を示していると思われる。そこで一般に上記の硫化水素付加反応の際の溶媒、触媒の種類などの反応条件を種々検討した。その結果、溶媒としてはエーテル、クロロホルム、エタノール、トルエンなどが用いられ、触媒としては triethylamine, piperidine などの有機塩基類がよいことがわかったので、以後この硫化水素付加反応において、場合に応じて、溶媒、触媒をえらび

反応を行った。

α -*p*-nitrobenzylideneacetophenone への硫化水素付加反応の際には対応する monosulfide のみが得られ、目的の β -mercapto- β -*p*-nitrophenylpropio-phenone は得られなかった。そこで chart 4 に示したような方法を合成しようと試みた。

chart 4.



すなわち、前記のように、これらの β -mercaptoketone 類がアルカリに不安定のため、アルカリを反応中に用いえない点を考慮し、 β -(*p*-nitrophenyl)- β -(*p*-methoxybenzylthio)propio-phenone においては *p*-位のメトキシ基の影響で $-S-CH_2-$ 結合が酸によって切れやすいであろう¹²⁾と考えて、種々の反応を試みたが目的を達することができなかった。

着盾の合成した β -mercaptoketone 類はすべて Rheinboldt test に陽性で、橙色へ赤色に呈色する。また亜酸化水素で酸化すれば対応する disulfide になるが、disulfide は対応するキオール化合物と理論値が近いため元素分析値のみから判別することができなかった。Rheinboldt test に陰性であること、赤外吸収スペクトルでキオール化合物にみられた 2580 cm^{-1} の SH 吸収帯がないこと、および分子重量測定 (Rast 法) によってそれぞれ確認した。

原料の不飽和化合物のうち α -(*m*-methyl-benzylidene) ace-

tophenone は文献¹³⁾と異なる融点をもち物質として得られ、また *α-1-naphthylidene-acetophenone*, *4-(2-pyridyl)-3-buten-2-one*, *3-(2-quinolyl)-1-phenyl-2-propen-1-one* は新物質であり合成法は実験の部に記載した。

第2節 金属イオンとの反応

および確認限度

第1節に記載した *β-mercaptoketone* と各種金属イオンとの反応をスポットテストによって調べ、呈色が認めらる金属イオンのうち、主な金属イオンについて確認限度を求めた。

2) 金属イオンとの反応

試薬溶液：*β-mercaptoketone* 1% エタノール溶液

金属標準溶液：各金属の硝酸塩，硫酸塩，または酢酸塩 1mg/cc 水溶液

上記の試薬および金属標準液を用い、酢酸酸性，中性における金属イオンとの反応をスポットテストによりしらべ、Table II に示す結果を解け。

Table II

Metal ions	Reaction	
	Neutral	Acid (AcOH)
Cu^{2+}	orange ppt *	orange ppt *
Pd^{2+}	brown ppt *	brown ppt *
Ag^{+}	brown ppt	white ppt
Pt^{4+}	brown ppt *	brown ppt *

Au^{3+}	brown ppt *	brown ppt *
Hg^{2+}	yellow ppt	yellow ppt
Pb^{2+}	"	"
Bi^{3+}	yellow ppt *	yellow ppt *

* 酢酸エチル，クロロホルムに可溶。

R_1, R_2, R_3 の相違は金属イオンとの呈色反応に影響を与えなかった。反応した金属のうち， Cu, Pd, Pt, Au, Bi の液層は酢酸エチル，クロロホルムに可溶し、キレート生成が予想された。

B) 確認限度





試薬溶液：a) と同様






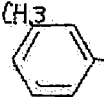






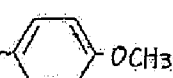
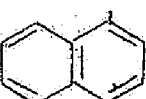









金属イオン標準溶液：a) の標準溶液を希釈して 100 γ ~ 0.1 γ /0.05 cc の各標準液を製した。

測定法：試薬 1 滴と、金属イオン標準溶液 1 滴を滴板上にとり、呈色の有無を調べて確認限度を求めた。

R_1, R_2, R_3 の相違により、確認限度にかなりの差がみられながいけれども確認限度は低く、分析試薬として優秀なものはいずれもなかった。

Table III Recognizable Limit (γ /0.05cc)

$ \begin{array}{c} R_3 \\ \\ R_1 - CH - CH - C - R_2 \\ \quad \quad \\ SH \quad \quad O \end{array} $						
Ligand			Metal			
R_1	R_3	R_2	Cu^{2+}	Pd^{2+}	Pt^{4+}	Bi^{3+}
	H		2.5	1.0	10.0	5.0
	CH_3		3.0	1.0	15.0	10.0








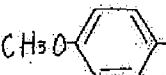

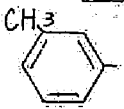






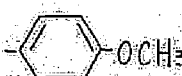
			10.0	2.0	30.0	10.0
	H		4.0	1.0	20.0	10.0
	H		2.5	1.0	10.0	5.0
	H		3.0	1.0	15.0	5.0
	H		3.0	1.0	20.0	5.0
	H		3.0	1.0	20.0	5.0
	H		4.0	3.0	50.0	10.0
	H		5.0	2.0	15.0	5.0
	H		5.0	2.0	20.0	5.0
	H		2.5	1.0	10.0	5.0
	H		3.0	0.5	15.0	5.0

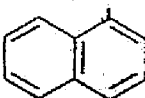
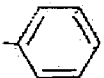

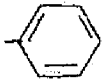








第3節 Cuキレート の 単 離 あ よ び 性 質

第2節において、これらの β -mercaptoketone は Cu^{2+} により橙、
(12)

黄色の泥濁を生じることを知ったが、この Cu-化合物は最初油状物質として沈殿するが、単離、精製すると、明瞭な融点をもつ橙黄色の結晶性粉末となる。クロロホルム、四塩化炭素に易溶、酢酸エチル、エーテル、ベンゼンに可溶、エタノール、メタノールに僅かに溶け、水に難溶である。元素分析値から、配位子と Cu との結合比は 1:1 であることを知った。得られた Cu キレートは下記の Table IV のとおりである。

Table IV

	$ \begin{array}{c} R_3 \\ \\ R_1 - CH - CH - C - R_2 \\ \quad \quad \quad \\ S \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad Cu \end{array} $			
	R_1	R_3	R_2	mp(°C)
(XVII)		H		111
(XVIII)		CH ₃		68~70
(XIX)				135
(XX)		H		116
(XXI)		H		90~91
(XXII)		H		120
(XXIII)		H		115
(XXIV)		H		128

(XXV)		H		116~117
(XXVI)		H		78~79
(XXVII)		H		115
(XXVIII)		H		112
(XXIX)		H		100~102
(XXX)		H		142~143

赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子およびCuキレートの外赤吸収スペクトルを *nujol* で測定した。その結果、配位子では 2580 cm^{-1} 、 1680 cm^{-1} にメルカプト基、カルボニル基による吸収がそれぞれみられ、Cuキレートにおいては、メルカプト基の吸収は消失したが、カルボニル基の吸収には移動がみられなかった。

紫 外、可 視 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子およびCuキレートの紫外および可視吸収スペクトルは、Fig 1.2に示した通りである。Cuキレートのスペクトルにおいて配位子の相違による変化は余りみられなかった。一般にCuキレートのスペクトルは可視部に明瞭な吸収極大はないが、 $400\text{ m}\mu$ 付近にはかなりの吸収があり、配位子のスペクトルとは明らかに相違しており、キレート生成がみとめられる。

Fig 1

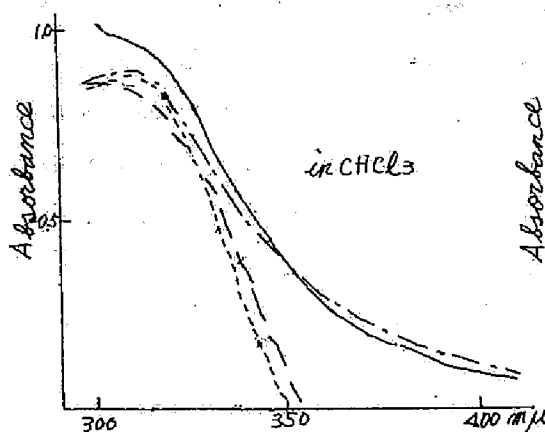
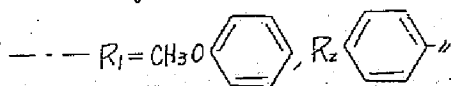
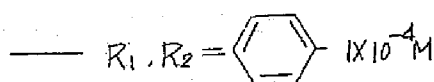
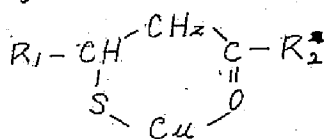


Fig 2

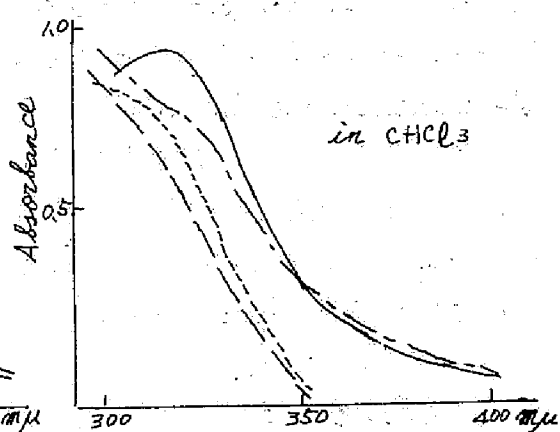
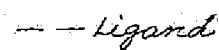
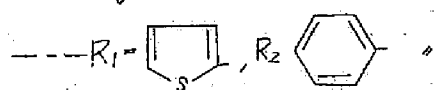
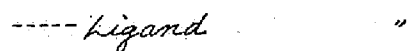
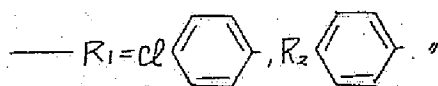


Fig 1. Fig 2. Ultra violet and visible spectra of [A] and their Cu chelates

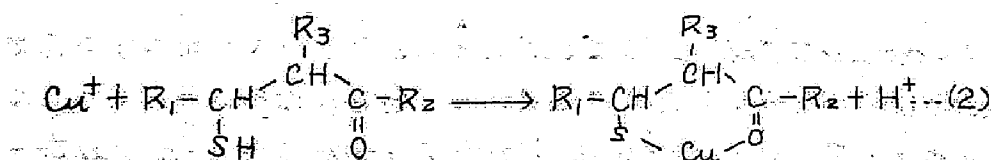
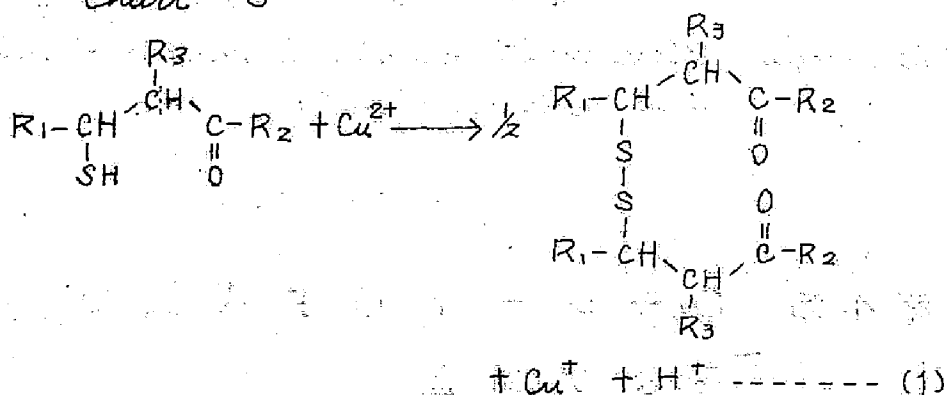
第4節 Cuキレート生成機構

および構造

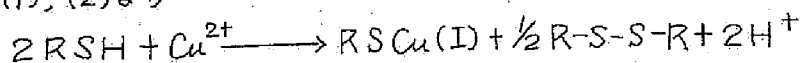
β -mercaptoketone 類と Cu^{2+} から Cu キレート を生成する際に Cu キレート を分離しに彼の溶液から、白色の結晶が得られることを認めに。 $R_1, R_2 = \text{phenyl}$, $R_3 = H$ の β -phenyl- β -mercapto-

propiophenone (I) を用いた場合には *mp* 153° の白色針状結晶が得られたが、これは別に合成した *bis* (1,3-diphenyl-3-oxopropyl) disulfide (I') の標品と混融試験、赤外吸収スペクトルの比較から、同一物であることが確認された。このことは Cu キレート生成の際、同時に disulfide が生成したことを示している。また Cu キレートの生成量が Table V に示したように用いた β -mercaptoketone 1 mole に対して約 1/2 mole に相当することも認められた。以上の結果から、Cu キレートの生成機構は chart 5 に示すように、Cu キレートが生成する際に、 β -mercaptoketone は Cu^{2+} によって酸化されて一部 disulfide となり、一方 Cu^{2+} は Cu^+ に還元されて、 β -mercaptoketone と結合し、一価の Cu キレートと生成するものだろうと考えた。このことを確かめるため、 β -mercaptoketone に Cu^+ を作用したところ、得られた Cu キレートは、融点、混融試験、赤外、紫外、可視吸収スペクトルの比較の結果から、 Cu^{2+} から生成したキレートと同定され、また元素分析値より結合比は 1 : 1 であることから言えて、Cu キレートの生成機構は chart 5 に示した通りであることが証明された。

Chart 5



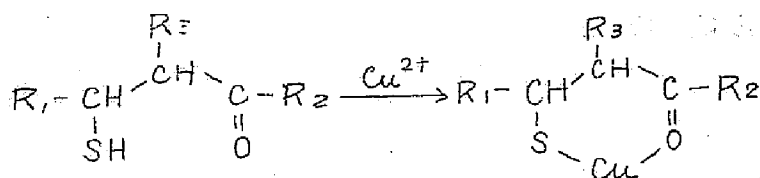
(1), (2)より








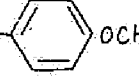








さらに $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ として Table V に示すような置換基を有する配位子についても、同様の実験を行ない、それぞれキレート生成の際に、*disulfide* の生成が確認され、同様の機構でキレートを生成することが証明された。

Table V

Yield of -chelate from Thiol



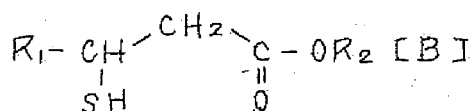
R_1	R_3	R_2	Thiol taken (mg)	(mole $\times 10^{-3}$)	Cu added (mg)	Chelate obtained (mg)	(mole $\times 10^{-3}$)
	H		240	1	50	140	0.46
	H		140	0.5	30	80	0.24
	H		140	0.5	30	70	0.23
	H		140	0.5	30	80	0.24
	H		130	0.5	30	70	0.23
	CH_3		250	1	50	140	0.44
	H		230	1	40	140	0.48

また $R_1 = \text{phenyl}$, $R_2 = p\text{-chlorophenyl}$, $R_3 = \text{H}$ (VII) のものについて Cu キレート を合成し、元素分析を行なったところ、その値が脱塩素したものの値と一致した。すなわち、 $\beta\text{-phenyl-}\beta\text{-mercaptopropiophenone}$ (I) から得られた Cu キレートの理論値と一致し、かつ融点もよく一致し、両者を混融しても融点降下を認めなかった。このことから、この場合には脱塩素がおこったと考えられるが、同時に得られた disulfide は $\text{bis}(1\text{-phenyl-}3\text{-}p\text{-chlorophenyl-}3\text{-oxopropyl})\text{disulfide}$ (VII') であった。

着者が見出したこのような機構による Cu^{2+} とチオール類とのキレート生成反応と同種の反応が、その後 mercaptosuccinic acid⁽¹⁴⁾ について報告されている。

第2章 β -Mercapto acid ester

前章において β -mercaptoketone 類がメルカプト基とケトンのカルボニル基の組み合わせによる S-O 配位型配位子として、Cu と安定なキレートを生成することを記載したが、本章ではメルカプト基とエステルのカルボニル基との組み合わせによる S-O 配位型配位子として一般式



で示される β -mercaptoacid ester 類の合成と、それらのキレート生成能を検討した結果について記載する。

エステルのカルボニル基を配位基とするキレート試薬は、今迄数少なく、ethyl benzoylacetate が分析試薬として応用されている例¹⁵⁾がみられるのみであるが、エステルの配位能から考えて β -mercaptoacid ester が強力なキレート生成能を有することが期待される。

第1節 配位子の合成

β -mercaptoacid ester 類として β -mercaptohydrocinnamic acid のアシルまたはアリルエステルの合成を行なった。

ethyl cinnamate をクロロホルムを溶媒とし、triethylamine を触媒として、第1章に記載した方法で硫化水素と加圧下に反応したところ、目的の β -mercaptohydrocinnamic acid ester は原料と沸点の近い油状物質として得られ、分離による精製は困難であった。しかし 5% NaOH 溶液で処理すると、原料エステ

ルは加水分解されず、硫化水素の付加したエステルのみが室温で容易に加水分解を受けて β -mercaptohydrocinnamic acid (XXXI) となることを知り、原料と完全に分離することができた。この酸を常法によりエステル化して、メチル (XXXII) ~ イソペンチル (XXXVII) のエステルを合成した。

つきにこの方法を用いて chart. 6 に示すようにして、 R_1, R_2 *p*-chlorophenyl, *p*-methoxyphenyl, 1-naphthyl, 2-furyl, 2-thienyl をもつ β -mercaptopropionic acid ester 類の合成を試みたが、 R_1 の影響がかなりみられ、反応条件をかなり受ける必要があった。すなわち、 $R_1 = p$ -chlorophenyl の場合には、硫化水素付加体は室温でも容易に加水分解を受けて β -mercapto- β -*p*-chlorohydrocinnamic acid (XL) になるが、原料のエステルも同様に加水分解されやすく、原料の酸が混じり、(XL) を精製するため、再結晶をくりかえす必要があった。(XL) を常法によりエステル化して (XLI) ~ (XLVI) を得た。一方、 $R_1 = p$ -methoxyphenyl の場合には硫化水素付加体を加水分解するためにはアルカリと加温する必要があり、なおこの際、*R*heinboldt test に陽性で (XLVII) と思われる物質の存在を認めれたが精製困難のため確認できなかった。 β -mercapto- β -*p*-methoxycinnamic acid (XLVII) を常法によりエステル化したが、目的のエステル (XLVIII) は得られず、脱硫した *p*-methoxycinnamic acid が生成した。 β -mercapto- β -(2-furyl) propionic acid (LI) のエステル化に際しては、脱水剤として濃硫酸を用いた時のみ目的のエステル (LII) が得られた。

一方、phenyl (XXXVIII), *tert*-butyl β -mercaptohydrocinnamate (XXXIX) ($R_1 = \text{phenyl}$) を合成するためには、chart 7 に示すように (XXXI) にチオエルクロライド、五塩化砒、三塩化磷を種々の条件で作用して (XXXI) の酸クロライドを解ようとしたがこの際、脱硫をおこして cinnamoyl chloride となるので、これらの合成には phenyl, *tert*-butyl cinnamate に硫化水素

を付加し、生成物をくりかえして分離した。その結果 (XXXVIII) を純粋に得ることができたが、(XXXIX) は原料と分離することが困難で、純粋に単離されなかった。しかし *Rheinboldt test* の結果、および検証するようには、*Cu*, *Ni* ミレートを生成することから (XXXIX) が生成したことは確認された。また (XXXVIII) の合成の際、対応する *monosulfide* (XXXVIII') が少量得られた、合成した β -mercapto-acid ester 類は Table VI に示す。

chart 6

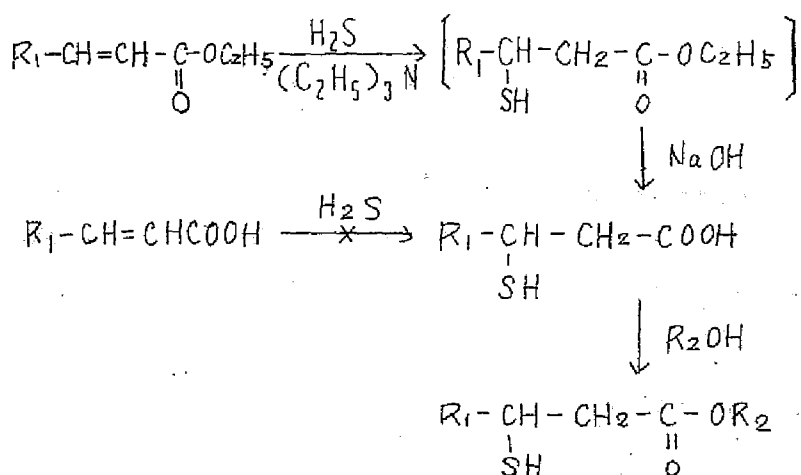


chart 7

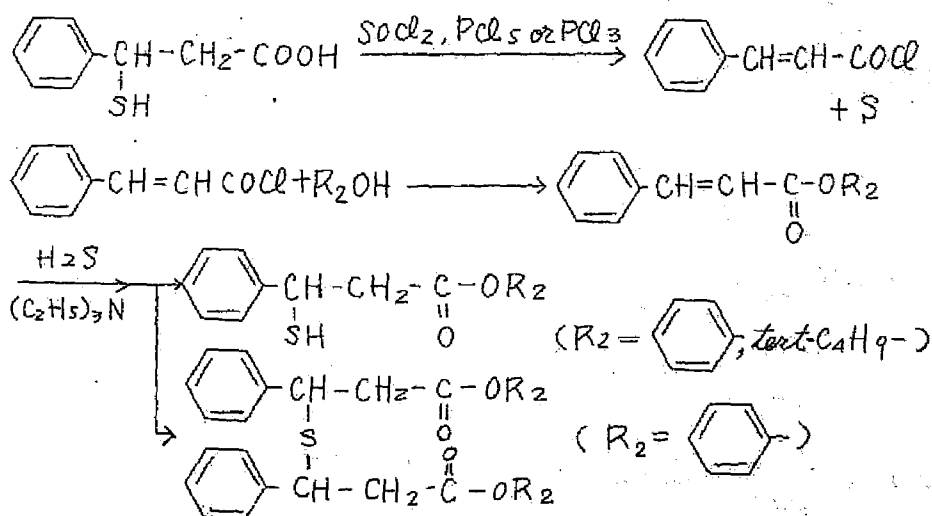
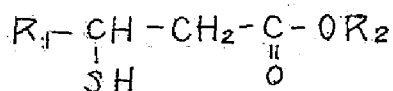











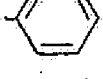


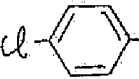
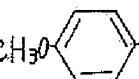
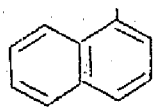




Table VI



	R_1	R_2	bp(°C/mm Hg)
(XXXII)		CH ₃ -	124/8
(XXXIII)		C ₂ H ₅ -	157/16
(XXXIV)		C ₃ H ₇ -	130~132/3
(XXXV)		iso-C ₃ H ₇ -	138/6
(XXXVI)		C ₄ H ₉ -	149~150/5
(XXXVII)		iso-C ₅ H ₁₁ -	155/5
(XXXVIII)			146~150/5
(XXXIX)		tert.-C ₄ H ₉ -	110~114/5*
(XLI)	Cl- 	CH ₃ -	147.5~148/5
(XLII)	Cl- 	C ₂ H ₅ -	149~150/3
(XLIII)	Cl- 	C ₃ H ₇ -	168/7
(XLIV)	Cl- 	iso-C ₃ H ₇ -	157~158/6
(XLV)	Cl- 	C ₄ H ₉ -	168/5

(XLVI)		iso-C ₅ H ₁₁ -	172/6
(XLVII)		C ₂ H ₅ -	*
(L)		C ₂ H ₅ -	178/5
(LII)		C ₂ H ₅ -	123/13
(LIV)		C ₂ H ₅ -	124~129/4

* 完全に精製することはできなかった。

また桂皮酸に硫化水素を付加し、 β -mercaptohydrocinnamic acid (XXXI) を直接合成しようとしたが、この際は付加はおこらず、原料回収に終った。なお、この酸の合成法としては古く phenyl propiolic acid にチオ尿素を付加して後、その付加体を分解し、 β -mercaptocinnamic acid とし、ついでこれを還元する方法が記載されている¹⁶⁾が、反応行進が長く、しかも収率が悪く、着着の硫化水素付加法の方がはるかに秀れている。また (XXXI) の合成法として対応するハロゲン体にチオ尿素を作用する方法も与えられるが、この際には閉環して 2-imino-6-phenyl-1,3-thiazan-4-one が得られることを Wheeler は報告している。¹⁷⁾ したがって着着の方法は最も簡易な (XXXI) の合成法と与えられる。

硫化水素の付加によるメルカプト基の位置は β -mercapto-ketone の場合と同じように Markovnikov's rule にしたがって β 位であることは当然予想されたが、Bülmann らの方法¹⁸⁾によつて α -bromo-hydrocinnamic acid にキサントゲン酸カリウムを用いて α -mercaptohydrocinnamic acid (mp. 48~49°, bp₁₂ 184~187°) を合成したところ (XXXI) とは全く異った物質

が得られたので β 位と確認した。

なお、ethyl *p*-nitrocinnamate に硫化水素の付加を種々の条件で試みたが、すべての場合、反応は進行せず、原料回收に終わった。また ethyl α -cyanocinnamate にも硫化水素付加反応を試みたが、この際、反応混合物から stilbene のみ分離、確認され、他の反応生成物を確認することができなかった。

第2節 金属イオンとの反応 および確認限度

第1節に記載した β -mercaptoacid ester 類および β -mercaptohydrocinnamic acid と各種金属との反応を調べ、そのうちの主な金属イオンについて確認限度を求めた。

a) 金属イオンとの反応

試薬溶液： β -mercapto acid ester および β -mercaptohydrocinnamic acid の1%エタノール溶液。

金属標準溶液：第1章に同じ。

上記の試薬および標準溶液を用いて酢酸酸性、中性、アンモニアアルカリ性における金属イオンとの反応をスポットテストにより調べ、Table VIIに示す結果を得た。

R_1, R_2 の相違は金属イオンとの反応に著しい影響を与えなかった。

β -mercaptoketone 類の場合と比較すると β -mercaptoacid ester はアンモニアアルカリ性においても、Cu, Ni, Pd と反応し、 β -mercaptoketone が反応しなかった Ni とも反応し、明瞭

る赤色を呈した点が相違していた。

Table VII

Metal ions	Reaction		
	β -Mercaptoacid ester		β -Mercaptohydrocinnamic acid
	Acid (ACOH) Neutral	Alkaline (NH_4OH)	Neutral
Fe^{3+}	—	—	Blue
Ni^{2+}	Brick red ppt*	Brick red ppt*	—
Cu^{2+}	Yellow ppt*	Yellow ppt*	Green ppt
Pd^{2+}	Orange ppt*	Orange ppt*	Orange ppt
Ag^+	Grey ppt	—	White ppt
Sb^{3+}	—	—	"
Pt^{4+}	Orange oil *	—	"
Au^{3+}	" *	—	"
Hg^{2+}	Yellow ppt	—	pale Yellow ppt
Pb^{2+}	"	—	white ppt
Bi^{3+}	Yellow oil *	—	Yellow ppt

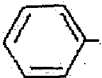





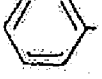




* 酢酸エチル、クロロホルムに可溶。

β -mercaptohydrocinnamic acid は多くの金属イオンと呈色、または沈殿を生じるが、これらはほとんど、有機溶媒に不溶で単純な金属塩であると考えられ、この場合にはキレート生成は行なわれないものと推定した。一方 β -mercaptoacid ester と反応して生じた沈殿、および油状物質のうち、 Ni , Cu , Pd , Au , Pt との呈色物は、酢酸エチル、クロロホルムなどの有機溶媒に転溶し、キレート生成が予想された。液性による呈色反応の相違を比較すると、酢酸酸性、中性ではほとんど呈色反応に相違がみられなかったが、アンモニアアルカリ性では、 Pd , Ni , Cu , 以外の金属イオンについては、キレート生成を判別できなかった。

8) 確認限度

試薬溶液、および金属イオン標準液はa)と同じ、測定法は前章に準ず。

Table VIII
Recognizable Limit (8/0.05 cc)

$\begin{array}{c} R_1-CH-CH_2-C-OR_2 \\ \quad \quad \\ S \quad H \quad O \end{array}$		Metal				
Ligand						
R ₁	R ₂	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺	B ³⁺
	CH ₃ -	0.5	15.0	1.0	20.0	5.0
	C ₂ H ₅ -	0.5	15.0	1.0	20.0	5.0
	C ₃ H ₇ -	1.0	15.0	1.0	30.0	5.0
	iso-C ₃ H ₇ -	0.3	20.0	0.5	30.0	5.0
	C ₄ H ₉ -	0.3	20.0	0.5	30.0	5.0
	iso-C ₅ H ₁₁ -	0.3	20.0	0.5	30.0	5.0
		1.0	30.0	2.0	50.0	10.0
	CH ₃ -	1.0	15.0	0.5	20.0	5.0
	C ₂ H ₅ -	1.0	10.0	0.5	20.0	5.0
	C ₃ H ₇ -	0.5	15.0	0.5	20.0	5.0

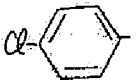
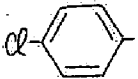
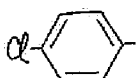
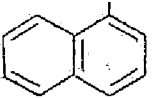


	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ -	0.5	15.0	0.5	20.0	5.0
	C ₄ H ₉ -	0.3	20.0	1.0	30.0	5.0
	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁ -	0.3	20.0	0.5	30.0	5.0
	C ₂ H ₅ -	5.0	30.0	1.0	50.0	10.0
	C ₂ H ₅ -	1.0	15.0	0.5	20.0	5.0
	C ₂ H ₅ -	1.0	15.0	0.5	20.0	5.0

Table VIII にみられるように β -mercaptoacid ester 類は Ni に対して比較的鋭敏度が高く、R₁, R₂ の相違によって、確認限度にわずかながら相違がみられた。

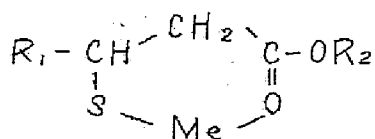
第3節 Cu, Ni キレート の 単 離

あ よ び 性 質










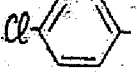
β -mercaptoacid ester と反応する金属イオンのうち、Cu²⁺ および Ni²⁺ はそれぞれ、比較的安定なキレートを生成するので、そのキレートを単離、精製することができた。そのうち、Cu キレートは明瞭な融点をもち淡黄色の結晶性粉末として得られ、元素分析値から、結合比は 1:1 であり、溶媒に対する性質は β -mercaptoiketone の Cu キレートのそれとよく類似している。また、Cu⁺ から得られるキレートと全く同一物質であることから、キレート生成は前章に記載したと同様の機構で行なわれると考えられる。


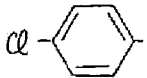
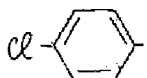
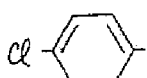
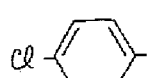
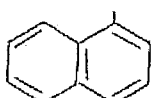


一方 Ni キレートは明瞭な分解点をもち、レンガ赤色の針状結晶として得られ、元素分析値から結合比は 1 : 2 であることがわかった。クロロホルム、四塩化炭素に易溶、エタノール、エーテル、アセトン、水に難溶である。得られた Cu, Ni キレートはつぎの Table IX のとおりである。

Table IX



Me : $Cu, \frac{1}{2} Ni$

R_1	R_2	Cu キレート (mp °C)	Ni キレート [mp (decomp) °C]
	CH_3-	(LV) 112	(LXXII) 184~185
	C_2H_5-	(LVI) 68~70	(LXXIII) 190~192
	C_3H_7-	(LVII) 50	(LXXIV) 189~190
	<i>iso</i> - C_3H_7-	(LVIII) 132	(LXXV) 184~185
	C_4H_9-	(LIX) 45~50	(LXXVI) 182
	<i>tert</i> - C_4H_9-	(LX) 94~95	(LXXVII) 185~186
	<i>iso</i> - $C_5H_{11}-$	(LXI) oil	(LXXVIII) 178~180
		(LXII) 111~112	(LXXIX) 137
	CH_3-	(LXIII) 131	(LXXX) 174.5

	C_2H_5- (LXIV)	122~122.5 (LXXXI)	174~175
	C_3H_7- (LXV)	100~100.5 (LXXXII)	172
	<i>iso</i> - C_3H_7- (LXVI)	82~83 (LXXXIII)	177~178
	C_4H_9- (LXVII)	92~93 (LXXXIV)	175~176.5
	<i>iso</i> - $C_5H_{11}-$ (LXVIII)	115~116 (LXXXV)	175~176
	C_2H_5- (LXIX)	89~90 (LXXXVI)	165
	C_2H_5- (LXX)	119 (LXXXVII)	151
	C_2H_5 (LXXI)	122 (LXXXVIII)	165~167

赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子、Cu キレート、Ni キレートの赤外吸収スペクトルを *nujol* で測定した。配位子において 2580 cm^{-1} にみられたメルカプト基の吸収はキレート生成に伴い消失したが、カルボニル基の吸収はキレート生成によって、余り変化なく 1700 cm^{-1} 附近にみられた。

紫 外 可 視 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子、Cu キレート、Ni キレートの紫外、可視吸収スペクトルは *Fig. 3, 4* に示した通りである。一般に紫外部にある吸収極大はキレート生成に伴い、極大は長波長部に移動することが認められた。また配位子においては可視部にはほとんど吸収がみられないが、Cu キレートでは β -mercaptoketone の Cu キレートの場合と同じく、吸収極大はないが、 $400\text{ m}\mu$ 附近にかなりの吸収がある。Ni

キレートは370 m μ , 460 m μ 附近に吸収極大をもつ特有なスペクトルを示した。

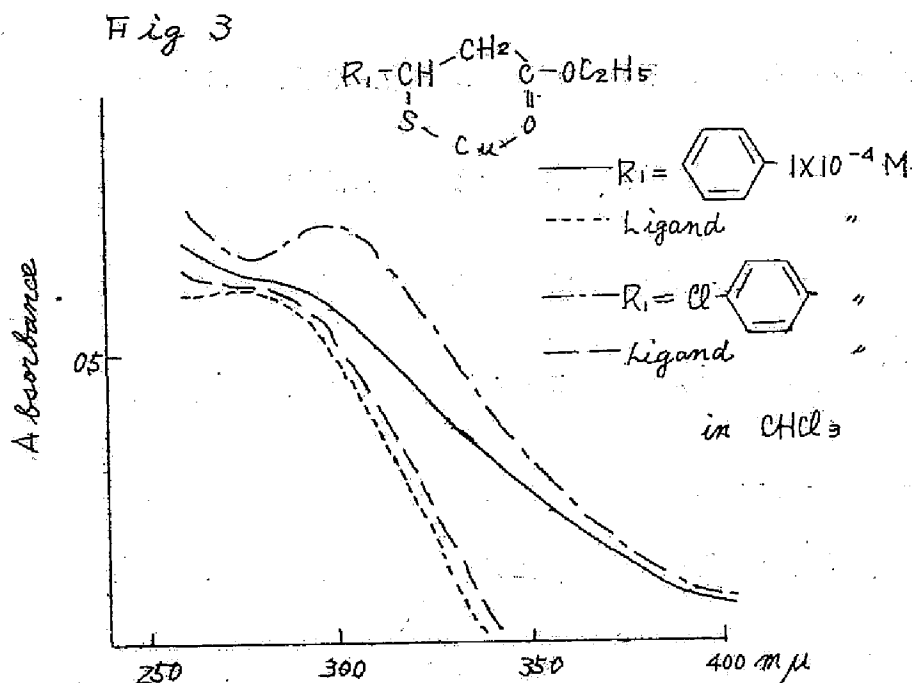


Fig 3. Ultraviolet and visible spectra of LBI and their Cu chelates

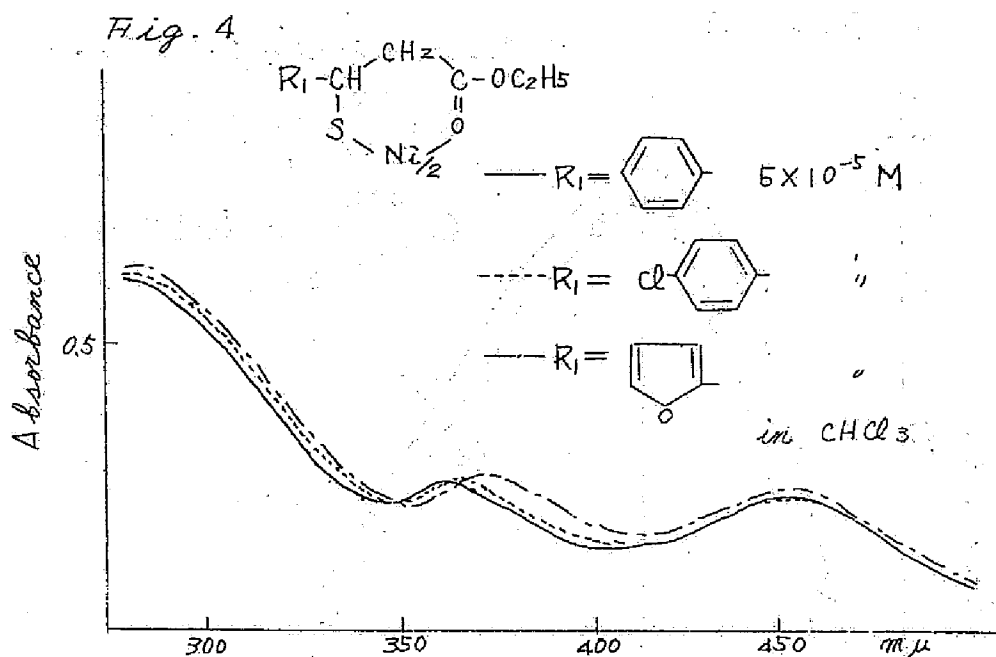


Fig. 4. Ultra violet and visible spectra of Ni chelates of [B]

第4節 Cu, Ni キレート の 構 造

Cu キレートの構造および生成機構は、前節で記載したように、キレートの性質から、 β -mercaptoketone のそれと同等と考えられる。

Ni キレートの構造をしらべるため、まず、結合比の決定を行った。前記のように Ni キレートは元素分析の結果から、その結晶状態における結合比は 1 : 2 であることを知ったが、さらにクロロホルム溶液中の結合比を連続変化法によって求め、Fig. 5 から、溶液中の結合比も同様に 1 : 2 であることを知った。

つぎに、紫外、可視の吸収スペクトルから Ni キレートの構造を推定した。

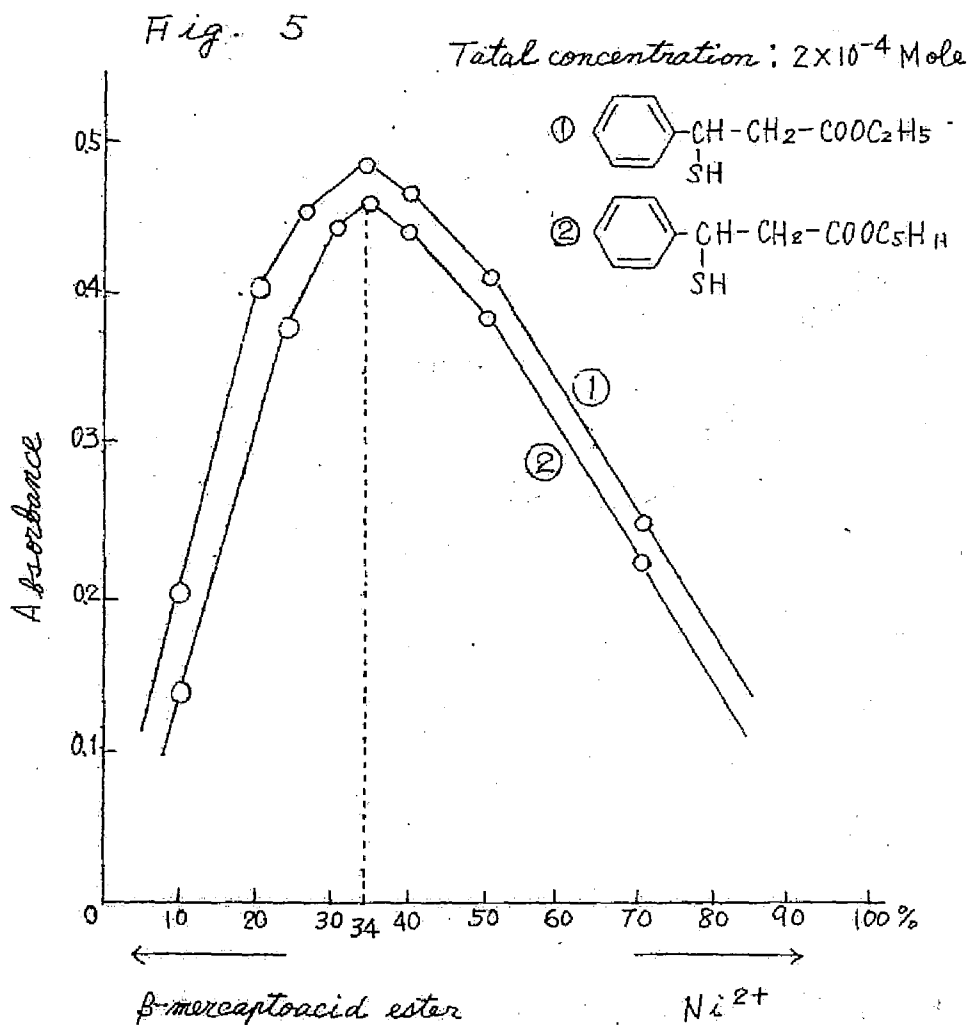
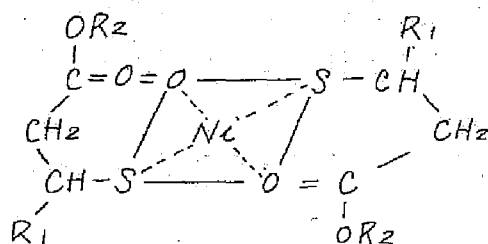


Fig. 4 に示したスペクトルを見ると、*dimethylglyoxime*¹⁹⁾, *oxime*²⁰⁾ の Ni キレート のスペクトル と非常に類似している。岡サ²⁰⁾ は Ni -oxinate の研究において、その可視部吸収スペクトルを測定し、340, 380, 460 $m\mu$ に 3 つの吸収極大があり、340, 380, $m\mu$ の吸収極大は他の金属オキシネートに共通するものであるが、460 $m\mu$ の吸収極大はニッケルの Ni -oxinate に特有なもので、他の金属ではみられない吸収帯であるとのべている。

β -mercaptoacid ester の Ni キレートにおいても、*dimethylglyoxime*, *oxime* と同様に 460 $m\mu$ 付近に Ni キレート特有の吸

収縮大がみられたのは、Ni-配位子の結合様式も、*dimethylglyoxime, oxime* の場合と同様と考えられる。すなわち、*dimethylglyoxime, oxime* のNiキレートがNiを中心とする正八面体構造をとり、 dsp^2 結合にすることが知られており、さらにイオンがトランス位置に配置されやすいことと考えると、Niキレートの構造はつぎのようなものであると推定される。

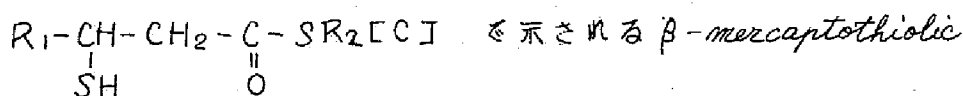


一方Ni(II)の配位子は4であることが知られているが、著者の得たNiキレートが非極性溶媒に溶解やすく、極性溶媒に溶解しにくい性質を有していることは、Niキレートの構造が、中性キレートで配位数が全部満たされた上記の構造を裏付けるものである。

第3章 β -Mercaptothiolic acid

S-ester

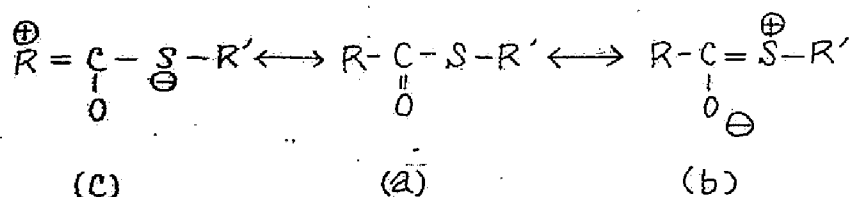
β -mercapto acid ester 類がメルカプト基と、エステルのカルボニル基との組み合わせによる配位子として Cu, Ni と安定なキレートを生成すること、および Ni に対してかなり鋭敏に反応することを見出したが、一般式



acid S-ester も同様にメルカプト基とチオールエステルのカルボニル基とを配位基として、キレート生成能を有することが予想された。

チオールエステルを配位基とするキレート試薬は、現在までに文献に全くみられないが、エステルとチオールエステルを比較するとイオウ原子は酸素原子にくらべて、より大きい *polarizability*, いいかえれば、より弱い *electronegativity* をもつため、普通のエステルとちがい、チオールエステルの場合には (b) のような共振構造の寄与が重要性をもっている。この構造から見て、エステルより強力なキレート生成能を有することが期待され、キレート生成反応において、 β -mercaptoacid ester と違った挙動を示すのではないかと予想した。

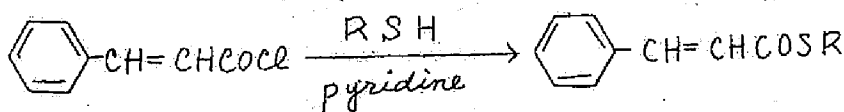
Chart. 8



第1節 配位子の合成

β -mercaptothiolic acid *S*-ester 類として、 β -mercaptothiohydrocinnamic acid の *S*-アルキルまたはアリルエステルを前章に記載した硫化水素付加法と応用して合成した。すなわち、Chart. 9 に示したように、まず cinnamoyl chloride とチオール類とをピリジン存在下に反応させて、対応するチオールエステル類を合成し、ついでこれをクロロホルムに溶解し、triethylamine を触媒として硫化水素を加圧下に付加して、対応する β -mercaptothiohydrocinnamic acid の *S*-エステル類を合成した。この付加反応は 40 ~ 60 % の収率で行なわれるが、原料チオールエステルと、硫化水素の付加体との分離が比較的困難であった。すなわち、 β -mercaptothiohydrocinnamic acid の *S*-エステルはアルカリに非常に不安定であり、容易に加水分解を受けて β -mercaptohydrocinnamic acid となるため、アルカリを用いて分離することができなかった。したがって分溜をくりかえすか、あるいは Pb 塩を用いて精製した。*S*-isopropyl, *S*-benzylester に硫化水素を付加した場合、目的のチオール類以外に少量の monosulfide、あるいは disulfide が得られる。そのうち disulfide は Zn と酢酸により、チオール化合物に還元することができた。なお、他の方法による β -mercaptothiolic acid ester 類の合成の可能性も検討したが、前者の方法が最も簡易な方法と考えられる。

chart 9.



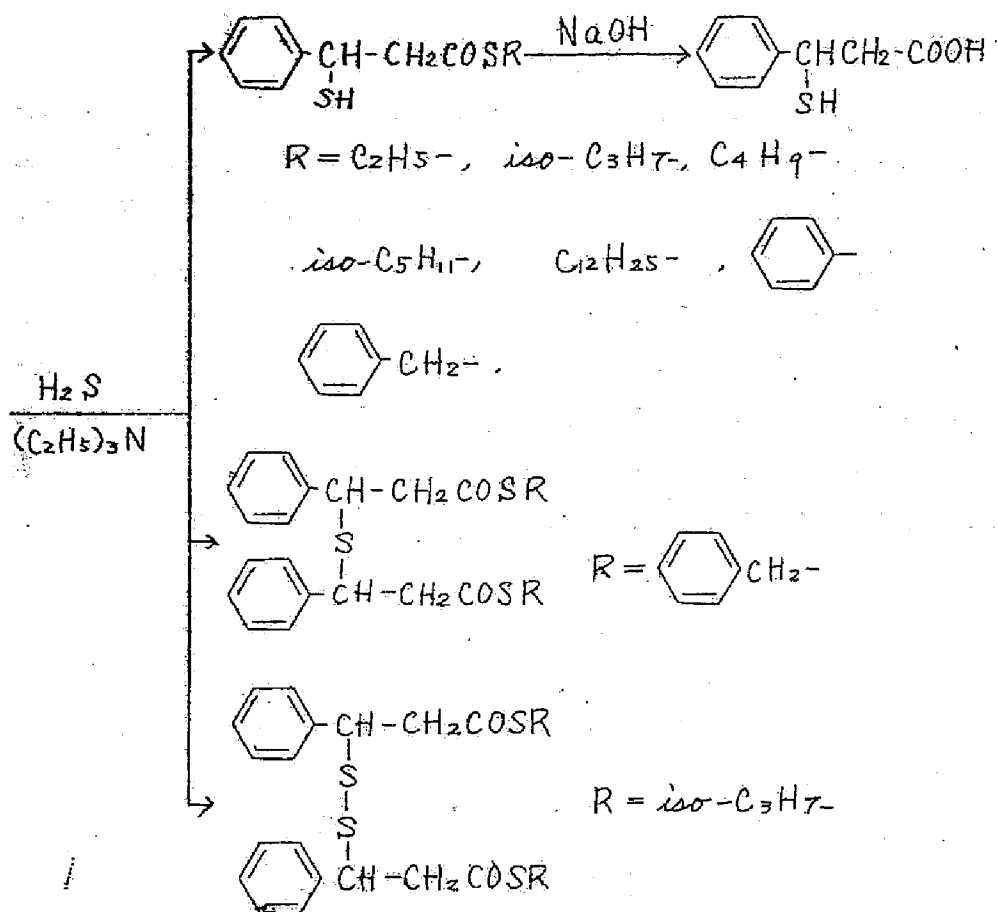
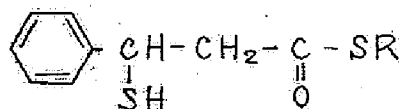

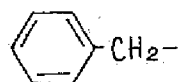


Table X



R	bp (°C/mm Hg)
(LXXXIX) C_2H_5-	166/8
(XC) $\text{iso-C}_3\text{H}_7-$	150~154/5
(XC I) C_4H_9-	165~168/5
(XC II) $\text{iso-C}_5\text{H}_{11}-$	157~158/5
(XC III) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$	*

(XCIV)  155/1

(XCV)  *

* Pb 塩として精製した。

第2節 金属イオンとの反応

および確認限度

第1節に記載した *β -mercaptothiolic acid S-ester* 類と各種金属イオンとの反応を調べ、反応した金属のうち、主な金属イオンについて確認限度を求めた。

2) 金属イオンとの反応

試薬溶液： *β -mercaptothiolic acid S-ester* 1% エタノール溶液。

金属標準溶液：第1章に同じ

酢酸酸性、中性、アンモニアアルカリ性における金属イオンとの反応をスポットテストにより調べ、Table XI に示す結果を得た。

Table XI

Metal ions	Reaction	
	Acid (ACOH) Neutral	Alkaline (NH ₄ OH)
Co ²⁺	Brown oil *	Brown oil *
Ni ²⁺	Brick red ppt *	Brick red ppt *
Cu ²⁺	Yellow ppt *	Yellow ppt *

Pd^{2+}	Red ppt *	Red ppt *
Ag^+	white ppt	—
Pt^{4+}	pale Yellow ppt *	—
Au^{3+}	Brown ppt *	—
Hg^{2+}	White ppt	—
Pb^{2+}	Pale Yellow ppt	—
Bi^{3+}	Yellow ppt *	—

* 酢酸エチル、クロロホルムに可溶

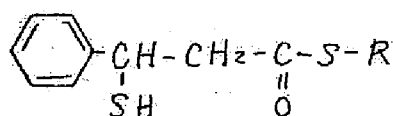
その結果、エステル部の相違によって金属イオンとの呈色反応に相違はみられなかった。 β -mercapto acid ester と比較すると、 Ni^{2+} と同じようなレンガ赤色の沈殿を生じるが、 β -mercapto thiolic acid S-ester は β -mercapto acid ester が反応しなかった Co^{2+} と反応して、褐色の油状物質を生成する。 Co^{2+} との呈色はアルカリ性側において強く、酸性側においては弱く判別しがたかった。また Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} 以外の金属イオンはアルカリ性で反応すると呈色が判然としなかった。反応した金属のうち、 Co , Ni , Cu , Pd , Au , Pt , Bi の沈殿または油状物質はクロロホルム、酢酸エチルなどの有機溶媒に転溶し、キレート化合物生成が予想された。



また Ni^{2+} との反応速度が非常に遅いのが目立った。

b) 確認限度

試薬溶液はa)と同じ、金属イオン標準液および測定法は第一章に準ずる。

Table XII
Recognizable Limit ($\delta/0.05cc$)



Ligand R	Metal					
	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pd ²⁺	Pl ⁴⁺	Bi ³⁺
C ₂ H ₅ -	1.0	0.1	20	0.2	20	5.0
iso-C ₃ H ₇ -	1.0	0.1	10	0.2	25	5.0
C ₄ H ₉ -	1.0	0.05	20	0.3	25	5.0
iso-C ₅ H ₁₁ -	1.0	0.05	10	0.3	25	5.0
C ₁₂ H ₂₅ -	10	1.0	50	1.0	50	10
	10	0.5	50	0.5	30	5.0
 -CH ₂ -	10	0.3	30	0.5	30	5.0

結果は Table XII に示すようであり、一般に Ni に対して非常に鋭敏で、特に *S*-isopentyl (XCII), *S*-butylester (XCI) による確認限度は dimethylglyoxime によるそれと同程度であって、Ni の分析試薬として応用することができる。また Table XII にみられるように、*S*-isopentylester までエステル炭素数の増大に伴い確認限度が高くなり、*S*-dodecyl, *S*-phenyl ester では、逆にかなり低い値を示した。

Co²⁺ の確認限度は炭酸ナトリウム溶液中で最高の値を示した。

第3節 Cu, Ni, Co キレート の 単 離 および 性 質

Cu キレートは明瞭な融点をもち淡黄色の結晶性粉末として、単離、精製され、元素分析値から結合比は 1:1 であることがわかった。Cu²⁺ 水溶液と配位子のエタノール溶液を反応し、Cu キレー

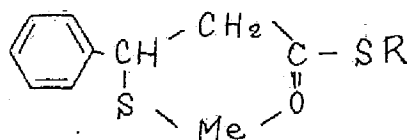
トと分離した残渣を水酸化ナトリウムで加水分解すると β, β' -dithiodihydrocinnamic acid が少量得られた。すなわち、Cu キレート生成と同時に対応する disulfide が生成することを示している。また Cu^{2+} から全く同一のキレートが得られたので、Cu キレートの生成反応は β -mercaptoketone の場合と同じ機構で行なわれることがわかった。

Ni キレートは、明瞭な分解点をもつレンガ赤色の結晶として、単離、精製でき、元素分析値からその結合比は 1:2 であることを知った。これらのキレートの溶媒に対する性質はいずれも β -mercapto acid ester を配位子とするキレートと同様である。

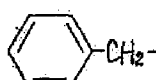
配位子のエステル部が *phenyl*, *dodecyl* の場合には、キレート生成の際、反応が円滑に進まず、一部份分解して金属の硫化物を生じるため、キレートを精製することは困難であった。

得られた Cu, Ni キレートは Table XIII に示す通りである。

Table XIII.



Me: Cu, $\frac{1}{2}$ Ni

R.	Cu キレート (mp °C)	Ni キレート [mp (decomp) °C]
C_2H_5-	(XCVI) 95	(C) 196~195
<i>iso</i> - C_3H_7-	(XCVII) 98~99	(CI) 191
C_4H_9-	(XCVIII) 79~81	(CII) 176
<i>iso</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}-$	(XCIX) 108~109	(CIII) 191~193
 - CH_2-	— —	(CIV) 118

前章までに記載した β -mercaptoketone, β -mercapto acid

ester 類は Co^{2+} とは反応しなかったが、 β -mercaptothiolic acid S-ester 類は Co^{2+} ともキレートを生成する。このキレートは水に難溶で、クロロホルム、エーテル、エタノール、酢酸エチルなどほとんどの有機溶媒に易溶で、褐色に呈色するが、非常に不安定で、単離し、精製することはできなかった。しかし、後記するよう、クロロホルム溶液中での紫外、可視吸収スペクトルは明らか、キレート生成を示している。

赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子、Cu, Ni キレートの赤外吸収スペクトルをクロロホルム溶液、ヘキサクロスタジエン、*nujol* 中で測定した。配位子においてはメルカプト基による吸収が 2580 cm^{-1} に、チオールエステルによる吸収が $1670\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれみられた。キレート生成に伴ない、 2580 cm^{-1} のメルカプト基の吸収は消失したが、 $1670\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ の吸収位置に余り変化がみられなかった。

紫 外 、 可 視 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子、Cu, Ni, Co キレートの紫外、可視吸収スペクトルをクロロホルム溶液中で測定した。その結果は Fig 6, 7, 8 に示すとおりである。紫外吸収において、配位子にみられた $300\text{ m}\mu$ の吸収極大が、キレート生成に伴って僅かに長波長部へ移動したことが認められた。

Cu キレート、Ni キレートのスペクトルはともに β -mercapto-acid ester のキレートのそれに類似しており、Ni キレートでは、キレート生成によって $370, 460\text{ m}\mu$ に吸収極大がみられたが、別に $550\text{ m}\mu$ にも、吸収極大があらわれた。

Co キレートは配位子のスペクトルとは全く異なり、可視部にもかなりの吸収があり、キレート生成を示している。

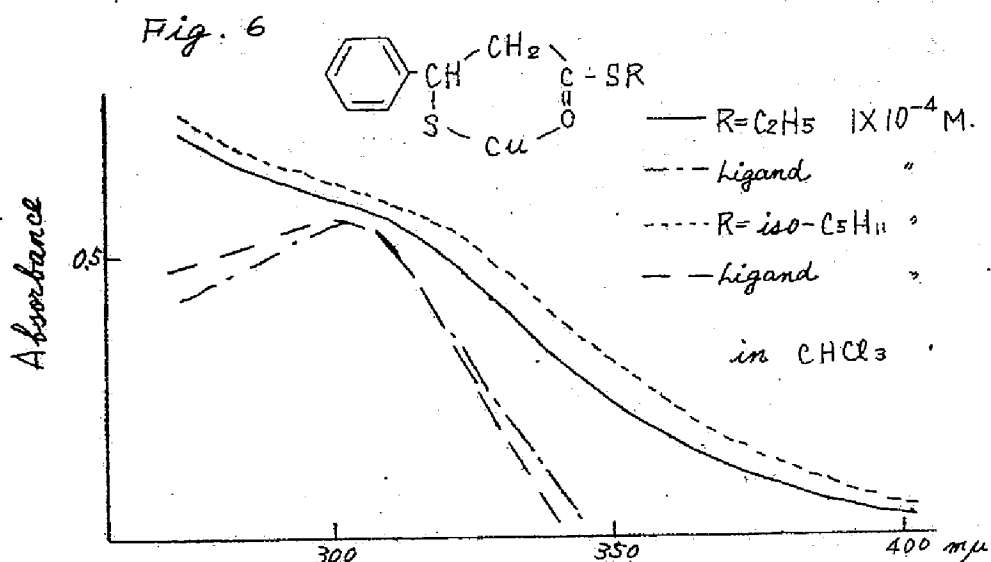


Fig. 6. Ultra violet and visible spectra of [C] and their Cu. chelates

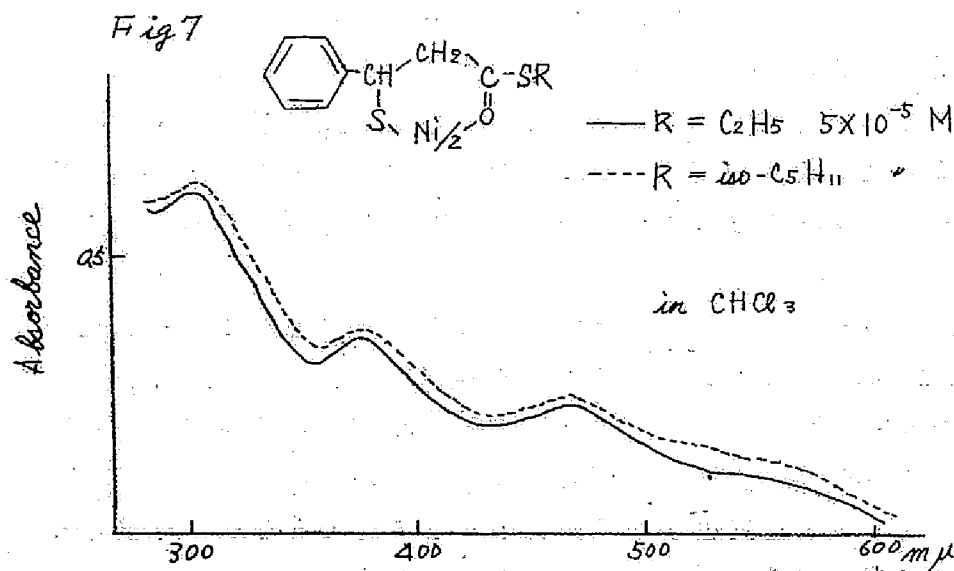


Fig 7. Ultra violet and visible spectra of Ni chelates of [C]

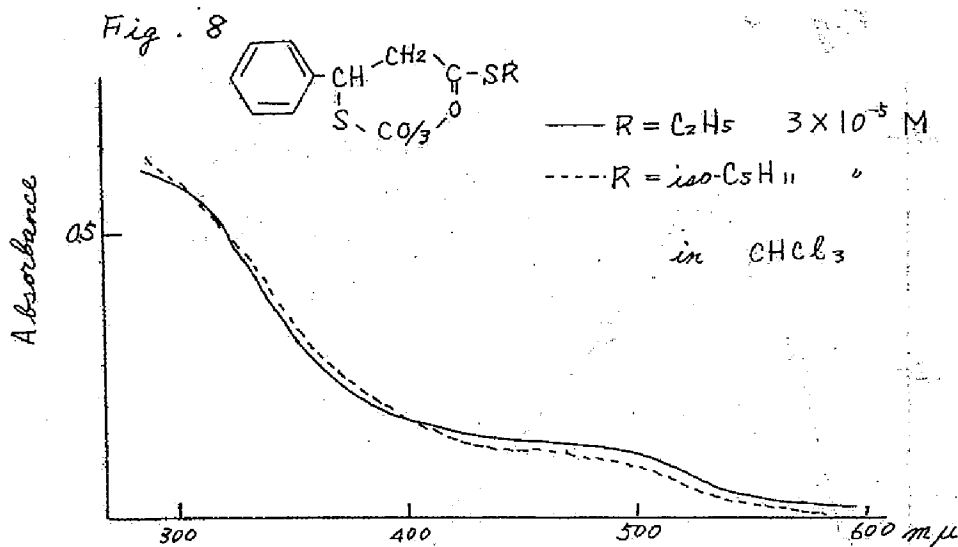


Fig 8, Ultra violet and visible spectra of Co chelates of [C]

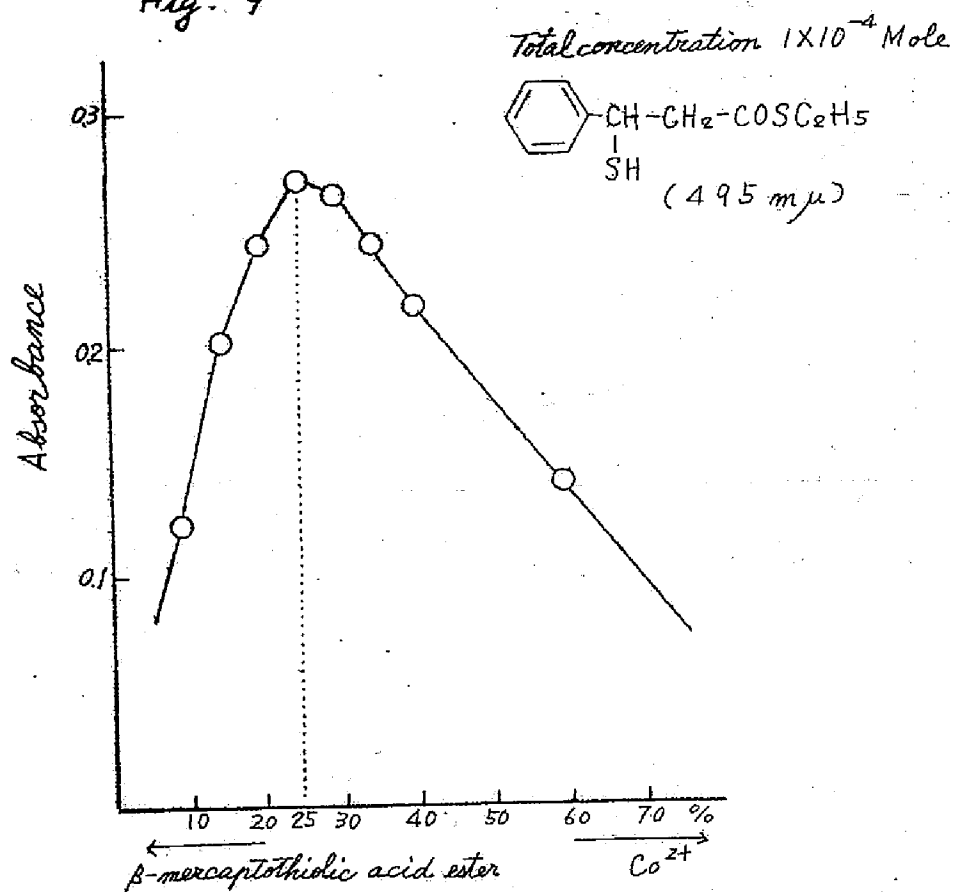
第4節 Cu, Ni, Co キレート の 構 造

Cu キレートの構造および生成機構は、前節で記載したように、 β -mercapto acid ester のそれと同様と考えられる。

Ni キレートのクロロホルム溶液中の組成を連続変化法で求め、結合比は1:3であることがわかった。またキレートの性質、赤外、紫外、可視吸収スペクトルから、Ni キレートの構造は β -mercapto acid ester の場合と同様に、 dsp^2 軌道をもつ正方平面体のものであると考えられる。

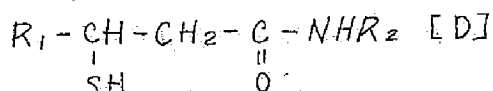
Co キレートのクロロホルム溶液中における組成を連続変化法によって求めたところ、Fig 9 に示したように、結合比は1:3であり、このキレートは Co(III) キレートであろうと推定した。Co(II) キレートを単離しようと言え、 Co^{2+} を水素ガスの存在下、あるいは、還元剤の存在下に配位子と反応したが、Co(II) キレートは得られず、結合比1:3のCo キレートが常に生成することを知った。

Fig. 9



第4章 β -Mercato acid amide

酸アミドとメルカプト基の組み合わせによってキレートを生成する分析試薬としては、*thionalide*⁵⁾, *thioglycolic acid anilide*²¹⁾ が Pb, Cu, Ag などの定性、定量に用いられているが、金属キレートの構造についてはいまだ研究されておらず、S-O 配位型であるか、S-N 配位型であるかも明らかにされていない。着者はオ3章までに記載した β -mercaptoketone, β -mercapto acid ester, β -mercaptothiolic acid S-ester などと同じように、一般式



で示される β -mercapto acid amide 類は、メルカプト基と酸アミドのカルボニル基を配位基とする配位子としてキレートを生成すると考え、それらを合成し、キレート生成能を検討し、かつキレートの構造を調べた。

第1節 配位子の合成

β -mercapto acid amide として β -mercaptohydrocinnamamide 類を chart 10 に示すようにして合成した。すなわち、桂皮酸の種々のアミド類に triethylamine を触媒として硫化水素を付加する方法により各種 β -mercapto acid amide 類の合成を試みた。この付加反応の際、桂皮酸のエタール、ジエタール、ベンジルアミド、ピペリジドの場合には種々条件を検討したが硫化水素を付加することはできなかった。これに対し桂皮酸アニリド類の場合には硫化水素の付加は比較的容易に行なわれた。しかし目的と

するメルカプト化合物以外に対応する *disulfide* 類も同時に得られることがわかった。これらの *disulfide* 類を亜鉛と酢酸によってメルカプト化合物に還元することができた。 $R_2=H$ の場合、すなわち桂皮酸アミドに硫化水素を付加した場合、 *β -mercaptohydrocinnamamide* と思われる結晶を少量得たが確認できなかった。このように硫化水素付加の際、 R_2 の相違が相当の影響をおよぼすことがわかった。合成した *β -mercapto acid amide* は Table XIV の通りである。

chart 11

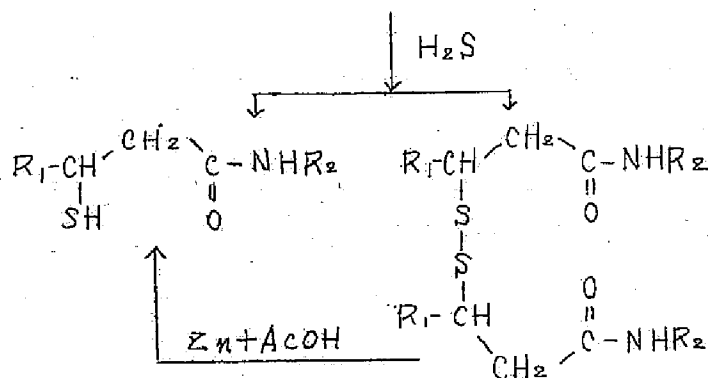
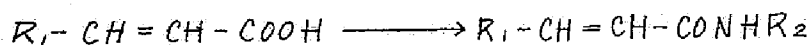
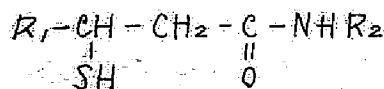





Table XIV



	R_2	mp (°C)
(CV)		124
(CVI)		105
(CVII)		145

第2節 金属イオンとの反応

および確認限度

第1節に記載した β -mercapto acid amide と各種金属イオンとの反応を調べ、そのうち主な金属について確認限度を求めた。

2) 金属イオンとの反応

試薬溶液: β -mercapto acid amide 1% エタノール溶液

金属標準溶液: 第1章に同じ

上記の試薬および金属標準液を用い、酢酸酸性、中性、アンモニア性における金属イオンとの反応をスポットテストにより調べ、Table XV に示す結果を得た。

Table XV

Metal ions	Reaction
	Neutral, Acid (AcOH)
Ni ²⁺	Brown-red ppt*
Cu ²⁺	Pale yellow ppt*
Pd ²⁺	Yellow-orange ppt*
Ag ⁺	White ppt
Pt ⁴⁺	Pale yellow ppt*
Au ³⁺	Pale yellow ppt*
Hg ²⁺	White ppt
Pb ²⁺	Yellow ppt
Bi ³⁺	Yellow ppt*

* 酢酸エタノール、クロロホルムに可溶

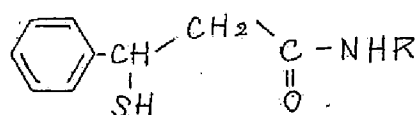
Table XV にみられるように、反応した金属は前章までに記載した配位基の場合とほとんど同じである。Cu, Ni, Pd, Bi, Pt と

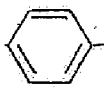
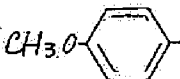

反応して生じた硫殿は酢酸エチル、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶で明らかにキレートとしての性質を示した。液性が中性の場合と酢酸酸性の場合とでは呈色反応に変化はないが、アンモニアアルカリ性ではPdキレートのみが安定で他の金属は非常に安定度が低くすべてアンモニア錯塩あるいは金属水酸化物に変化した。また一般にこれらのキレートは熱に対して非常に不安定であった。

わ) 確認限度

試薬溶液、および金属イオン標準液は(2)と同じ。測定法は前章に準ず。

Table XVI
Recognizable Limit (8/0.05 cc)



Ligand	R	Metal			
		Ni	Cu	Pd	Bi
H		5	20	1	5
		5	15	1	5
		3	15	1	3
		3	15	1	5

確認限度は他の配位の場合に比べて低い値であった。

第3節 Cu, Niキレート の 単 離

お よ び 性 質

Cu キレートは誠に非常に不安定で、精製中に分解して硫化銅の沈殿を生じるため純粋に得ることはできなかったが、元素分析値からその結合比は1:1に近く、またキレート生成の際に反応液から対応する *disulfide* が得られたので、反応は第1章で記載した β -mercapto ketone の場合と同様の機構で進行し Cu(I)キレートが生成するものであると推定した。

Ni キレートは β -mercaptohydrocinnamoyl *p*-anisidine (CVI) を配位子とする時は明瞭な分解臭をもつ赤褐色の結晶として単離、精製され、元素分析値から結合比は1:2であることがわかった。しかしこのキレート生成反応は置換基の影響を受け、 β -mercaptohydrocinnamoyl aniline (CV), β -mercaptohydrocinnamoyl *p*-chloroaniline (CVII) の場合にはキレートの収量が悪く、キレートを単離することができず、可視吸収スペクトルによってその生成を確認した。

赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子として (CVI), およびその Ni キレートの赤外吸収スペクトルをクロロホルム、*neol* 中で測定した。その結果メルカプト基および酸アミドのカルボニル基の吸収の波数を、配位子のキレートについて比較したところ Table XVII のようであった。

Table XVII

	Frequencies (cm ⁻¹)			
	SH	Amide I	Amide II	Amide III
Ligand	2590	1675	1520	1250
Cu キレート*	—	1660	1520	1250

Niキレート — 1660 1520 1250

* Cuキレートは完全に精製することはできなかったが、ほとんど精製したものを用了。

この Table より明らかなように、SH吸収帯は配位子のみにみられ、キレート生成に伴なって消失している。また酸アミドのC=Oの伸縮振動に基因する Amide I 吸収帯をみると、キレートでは長波長側に移動しており、酸アミドのカルボニル基が配位に関与していることが推定できる。

紫外・可視吸収スペクトル

配位子として (CVI)、およびその Cu, Niキレートの紫外・可視吸収スペクトルをクロロホルム溶液で測定した、これらのキレートのスペクトルは他の配位子のキレートのそれとよく類似している。

Fig 10 Infrared spectra of [DI] and its Ni chelate

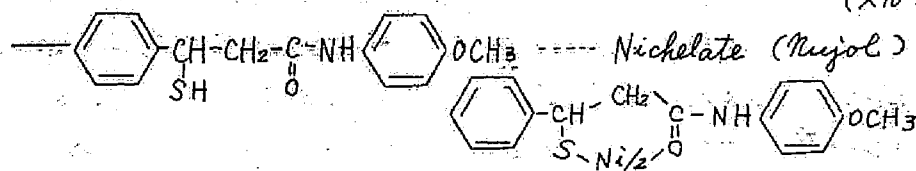
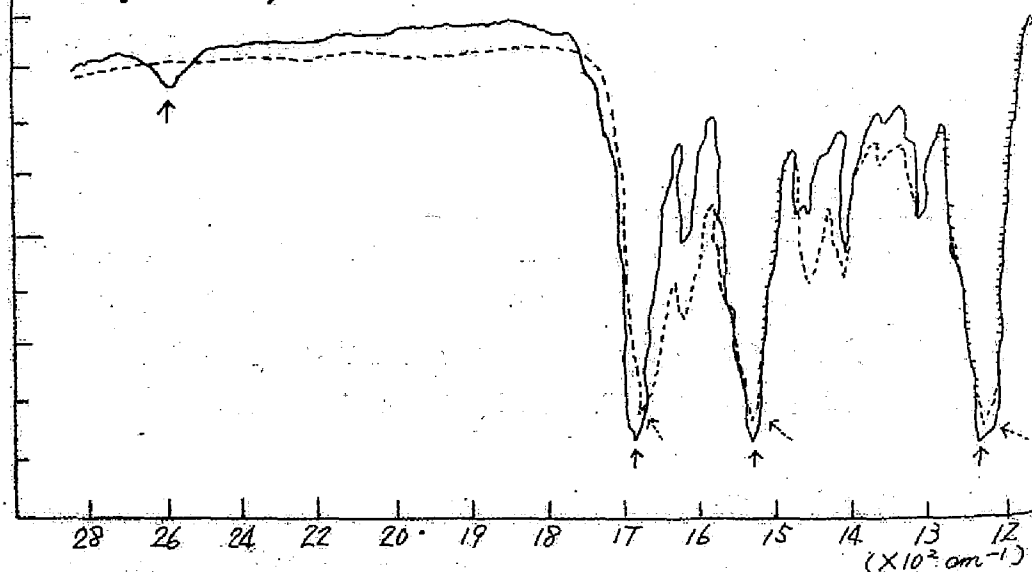


Fig. 11

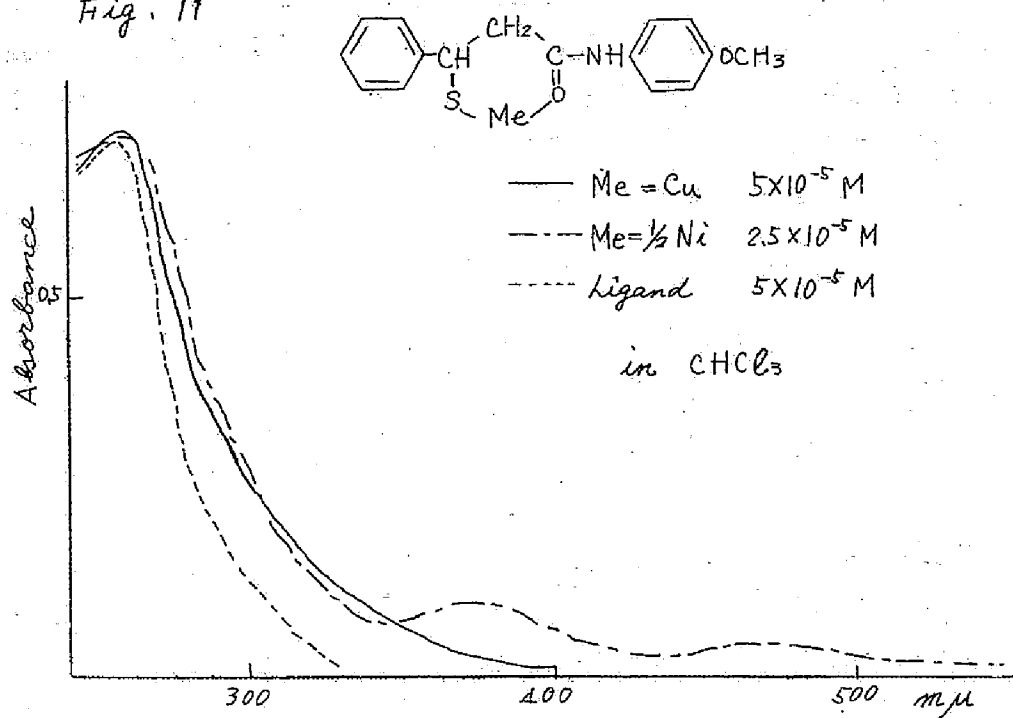


Fig. 11. Ultra violet and visible spectra of [DI] and its Cu, Ni chelates.

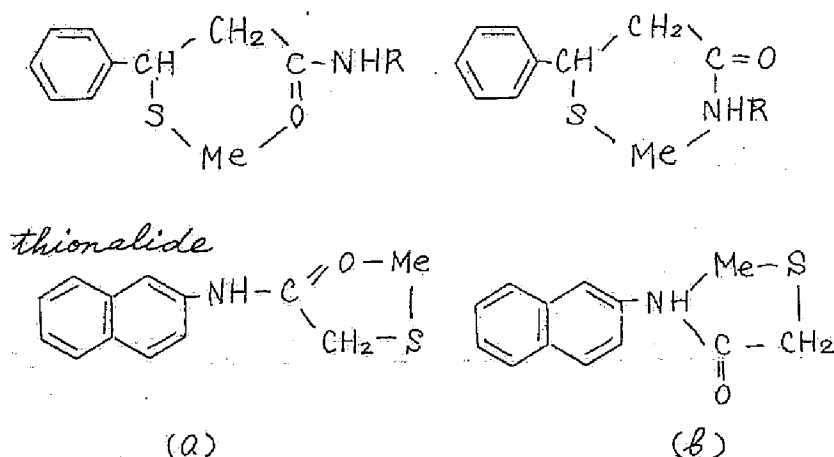
第 4 節 Cu, Ni キレート の 構 造

これらのキレートの結合比は Cu キレートでは 1:1, Ni キレートでは 1:2 であることが元素分析の結果からわかったが, Ni キレートについては連続変化法によってクロロホルム溶液中での結合比を求めたところ、やはり 1:2 であった。

本章に記載した β -mercapto acid amide はキレートを生成する場合, chart 12 に示すように、メルカプト基のイオウと酸アミドのカルボニル基の酸素との間に金属が入ってキレート環を生成する S-O 配位型 (a) と、酸アミドの窒素との間に金属が入ってキ

レート環を生成する $S-N$ 配位型(b)の二型が考えられる。同じようなメルカプト基と酸アミドの組み合わせの試薬である *thionalide* についても同様の二型が考えられているが、そのいずれであるかは明らかでない⁵⁾。そこで本章記載のキレートの種類として (a), (b) いずれをとるべきかを考察した。

Chart 12



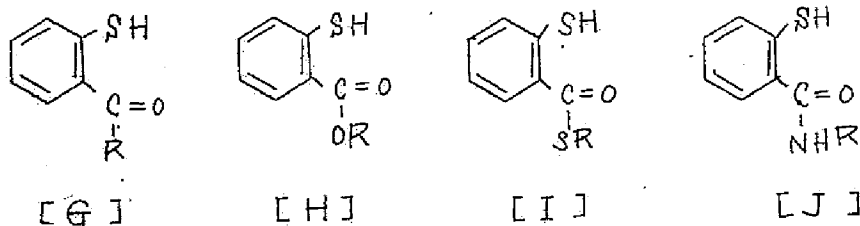
配位する金属に対する選択性、紫外、可視吸収スペクトルなどから酸アミドのカルボニル基から配位した $S-O$ 配位型 (a) であろうと推定されるが、赤外吸収スペクトルからこの点について考察してみるとオズ節に記載したようにキレート生成に伴ない波数に大きな変化があらわれるのは $C=O$ の伸縮振動に基因する *Amide* I 吸収帯のみであり、他の *Amide* II, III 吸収帯には変化がみられないことからカルボニル基の酸素から配位しているものと考えるのが妥当である。また、もし酸アミドの窒素から配位した型を考えれば、 NH の H がトランス位置から離れることになり、 $N-H$ 変角振動に基因している *Amide* II, III 吸収帯に、キレート生成に伴なって何らかの変化があらわれる筈である。この変化がみられないことは窒素が配位に関与していないことを示すものであり、これらの考察を総合すれば、 $S-O$ 配位型 (a) の構造をとるものと考えるのが妥当で

ある。また Cu キレートは前節で記載したように Cu(I) キレートが生成することが推定され、紫外、可視吸収スペクトルは β -mercaptoketone のそれとよく類似している。したがって Cu キレートは β -mercaptoketone を配位子とする Cu キレートと同じような構造のものであると推えられる。Ni キレートも、性質、紫外、可視吸収スペクトルから推えて、その構造はオズ章に記載したように、イオウがトランスに配位した正方平面体であると推えられる。

第5章 O-Mercaptophenyl Ketone, O-Mercaptobenzoic acid ester, O-Mercaptothiobenzoic acid S-ester, O-Mercaptobenzoic acid amide.

前四章にわたって β -mercaptoketone, β -mercaptoacid ester, β -mercaptothiolic acid S-ester, β -mercaptoacid amide のような脂肪族メルカプト化合物が数種の金属と安定なキレートを生成することを記載したが、Chart 13 に示すような一般式であらわされる芳香族化合物も前四章に記載し各配位子に対応してメルカプト基とカルボニル基によって S-O 配位型の六員環キレートを生成すると予想した。

Chart 13.



一般に六員環のキレートを生成する際、キレート環中に共役二重結合があると、そのキレートの安定度は高くなるといわれている。したがってキレート環中に共役二重結合をもつキレートを生成するような構造の配位子は強いキレート生成能を有することが期待できる。上記[G], [H], [I], [J]の配位子においてはキレート環中に共役二重結合をもつキレートが生成すると予想されるので同じカルボニル基をもつ脂肪族メルカプト化合物より配位子としてキレート生成能が強いと予想した。また一般に脂肪族メルカプト基と芳香

族メルカプト基とを比較すると、後者の方が酸としての性質が強く、金属とより反応し易いと考えられる。したがって [G], [H], [I], [J], では対応する脂肪族メルカプト化合物とは異なった挙動を示すのではないかと考えられるので、メルカプト基のオルト位にカルボニル基をもつ *O-mercaptophenyl ketone*, *O-mercaptobenzonic acid* のエステル、チオールエステル、アミドを合成し、そのキレート生成能を調べ、対応する脂肪族メルカプト化合物の場合と比較検討した。

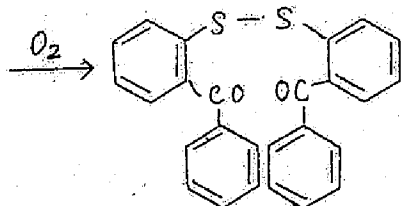
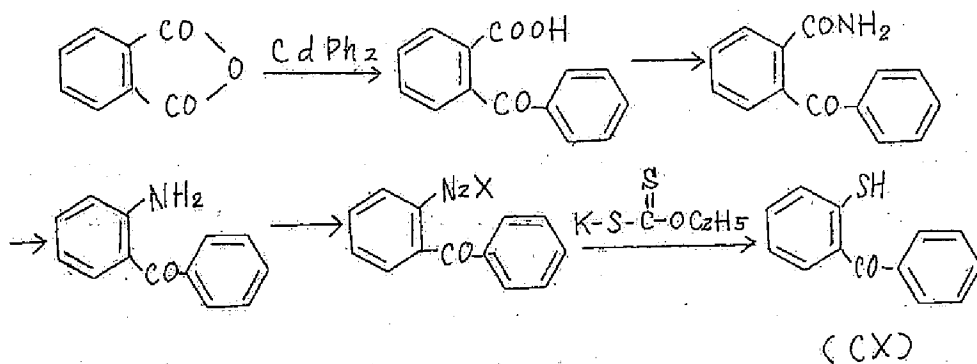
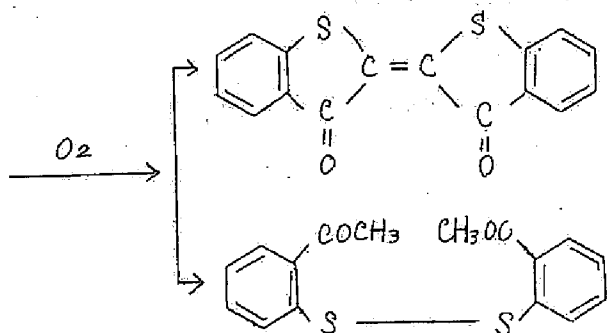
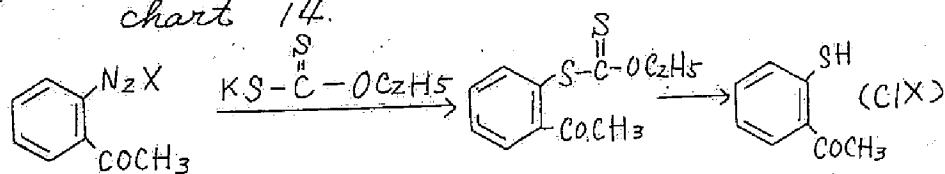
第 1 節 配位子の合成

1) *O-Mercaptophenyl Ketone* [G]

O-mercaptophenyl ketone として *O-mercaptoacetophenone* (CIX), *O-mercaptobenzophenone* (CX) を合成した。

(CIX) は *thioindigo* 合成の際の中間体として, chart 14 に示すように *O-aminoacetophenone* をジアゾ化し、キサンテン酸カリウムを作用して得られることが報告されているが²²⁾、詳細な記載はなく、またその性質についても何ら記載されていない。そこで著者は chart 14 に示す方法で、種々条件を検討して少量の (CIX) と思われる物質を得ることができたが、空気中に放置するとすぐに酸化されて *thioindigo* または *disulfide* に変化することを見出した。つぎに (CX) を chart 14 に示した方法で合成したが、(CIX) と比較して、*thioindigo* 型への酸化が考えられないので比較的安定であろうと予想したにもかかわらず、相当不安定に酸化を受け易かった。

chart 14.



2) O-Mercaptobenzoic acid ester [H]

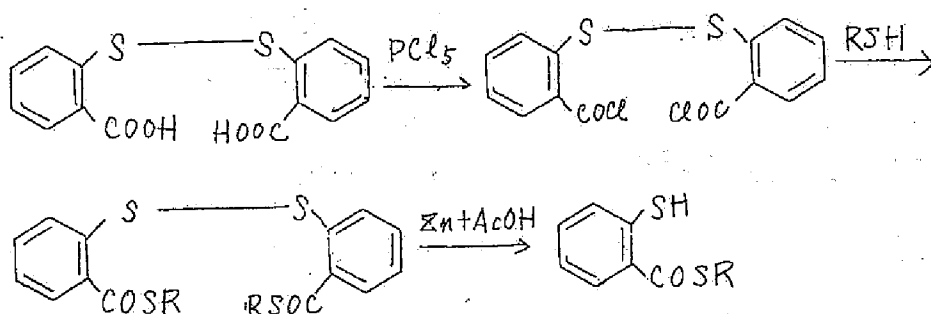
[H] として O-mercaptobenzoic acid を希塩酸によってエステル化して合成した。

3) O-Mercaptothiobenzoic acid S-ester [I]

[I] として O-mercaptobenzoic acid のチオールエステ

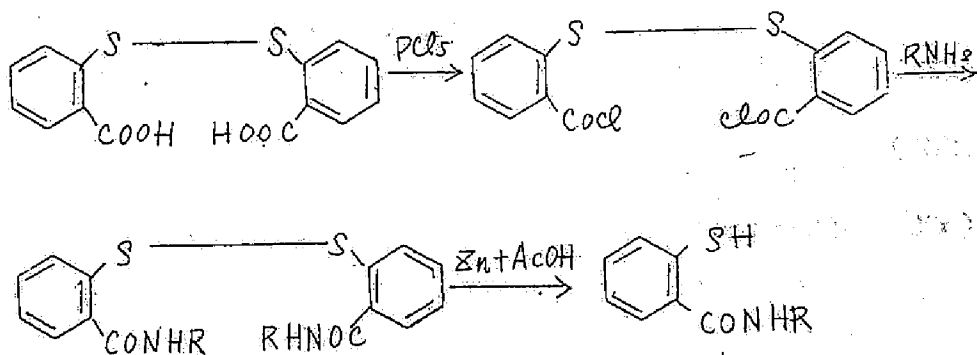
ルを Chart 15 のようにして合成した。すなわち *o,o'*-dithiodibenzoic acid に五塩化リンを作用して酸クロリドとし、ピリジン存在下にチオール類を反応し、ついで亜鉛と酢酸で還元して目的物を得た。

chart 15



4) *o*-Mercaptobenzoyl acid amide [J] [J]として *o*-mercaptobenzoyl acid amide を Chart 16 に示すようにして合成した。すなわち *o,o'*-dithiodibenzoic acid を酸クロリドとし、常法によって酸アミドとし、それを亜鉛と酢酸によって還元して目的物を得た。


chart 16




上記のようにして合成した配位子は Table XVIII の通りである。

Table XVIII


o-mercaptophenyl ketone [G]

	R	bp(°C)
(CIX)	CH ₃ -	115~117/4
(CX)		160~167

o-mercaptobenzoic acid ester [H]


	R	bp(°C) (mp°C)
(CXI)	C ₂ H ₅ -	117/4
(CXII)	iso-C ₅ H ₁₁ - ²³⁾	135~142/4
(CXIII)	 ²⁴⁾	(91)

o-mercaptothiobenzoic acid S-ester [I]

	R	bp(°C)
(CXIV)	C ₂ H ₅ -	145~147/4
(CXV)	iso-C ₃ H ₇ -	125/4
(CXVI)	iso-C ₅ H ₁₁ -	148~152/4
(CXVII)		— *

* Pb 値として精製

o-mercaptobenzoic acid amide [J]

	R	mp(°C)
(CXVIII)	H ²⁵⁾	145
(CXIX)	 ²⁵⁾	110
(CXX)	-CH ₂ -CH ₂ -	189

第2節 金属イオンとの反応

および確認限度

a) 金属イオンとの反応

試薬溶液: *O*-mercaptophenyl ketone, *O*-mercaptobenzoic acid ester, *O*-mercaptothiobenzoic acid *S*-ester, *O*-mercaptobenzoic acid amide の1%エタノール溶液。

金属標準溶液: オ1章に同じ

上記の試薬および金属標準液を用い、酢酸酸性、中性、アンモニアアルカリ性で金属イオンとの反応をスポットテストにより調べ、Table XIX に示す結果を得た。なお(CXX) は金属と呈色したギレート生成は認められなかった。

Table XIX

Metal	Reaction (neutral)			
	Ligand	<i>O</i> -mercapto phenyl ketone	<i>O</i> -mercaptobenzoic acid ester	<i>O</i> -mercaptothiobenzoic acid <i>S</i> -ester acid amide
Fe ²⁺	—	—	—	Green
Co ²⁺	—	—	Green ppt	Brown ppt
Ni ²⁺	Orange ppt	Orange ppt	Orange ppt	Orange ppt
Cu ²⁺	Brown ppt	Yellow ppt	Orange-yellow ppt	Yellow ppt
Pd ²⁺	Red ppt	Red ppt	Orange ppt	Orange ppt
Ag ⁺	Yellow ppt*	Yellow ppt*	Yellow ppt*	Yellow ppt*
Cd ²⁺	—	—	Yellow ppt*	white ppt*
Pt ⁴⁺	Yellow	Orange	Orange	Fale Yellow
Au ³⁺	Brown	Brown	Brown	Orange-yellow ppt
Hg ²⁺	white ppt*	white ppt*	white ppt*	white ppt*
Pb ²⁺	Yellow ppt*	Yellow ppt*	Yellow ppt*	Yellow ppt*
Bi ³⁺	Yellow ppt	Yellow ppt	Yellow ppt	Yellow ppt.

UO_2^{2+} Pale Yellow Pale Yellow Pale Yellow Brown ppt

* 酢酸エチル、クロロホルムに不溶

この中 Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Au, Bi UO_2 と反応して生成した呈色物は有機溶媒に易溶でキレート化合物としての性質を示した。また液柱による相違はほとんどみられなかった。Table XIX にみられるような配位子の種類により反応する金属が相当違っており、Fe とは [I] のみが反応し、Co とは [H], [I], [J] が反応し、[G] は反応しない。同じカルボニル基を有する対応する脂肪族メルカプト化合物と比較すると反応する金属に相当のちがいが見出され、予想通り芳香族メルカプト化合物がより強いキレート生成能を有することがわかったが、これらの構造とキレート生成能の強さとの関係はオク章に詳述する。

b) 確認限度

Co, Ni, Pd, Bi, Fe の確認限度を調べたが、一般に Pd, Ni に対して鋭敏度が高く、分析試薬として応用できる可能性がある。

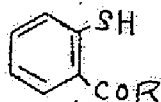
試薬溶液、および金属イオン標準液は (2) と同じ。測定法は前章に準ず。

Table XX

Recognizable Limit ($8/0.05$ cc)

Ligand

Metal



R

Co

Ni

Cu

Pd

Bi

Fe

CH₃-

—

1

1.0

1

5

—



—

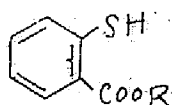
1

1.5

1

5

—



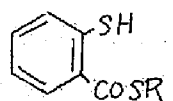
R

C_2H_5-	3	1	3	0.5	3	—
-----------	---	---	---	-----	---	---

<i>iso</i> - $C_5H_{11}-$	1	0.5	1	0.05	5	—
---------------------------	---	-----	---	------	---	---



	5	5	5	1	10	—
--	---	---	---	---	----	---



R

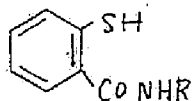
C_2H_5-	5	0.5	1	0.1	0.5	1
-----------	---	-----	---	-----	-----	---

<i>iso</i> - C_3H_7-	5	0.5	2	0.2	1	3
------------------------	---	-----	---	-----	---	---

<i>iso</i> $C_5H_{11}-$	5	0.5	1	0.1	1	1
-------------------------	---	-----	---	-----	---	---



	10	0.5	5	0.2	1	10
--	----	-----	---	-----	---	----



R

H	5	1	0.25	1	15
---	---	---	------	---	----



	3	1	0.2	0.5	1
--	---	---	-----	-----	---

第3節 Cu, Ni, Co キレート の 単 離

および性質

1) O-Mercaptophenyl ketone

(61)

(CIX), (CX) とともに不安定なため、キレートを単離することは困難であつたが、(CX) の Cu キレートのみ橙色の結晶性粉末として単離され、有機溶媒に易溶で、結合比は 1 : 1 であつた。Ni キレートは単離できなかったが、可視吸収スペクトルは他の配位子の Ni キレートのそれと同じような形であり、 $460\text{ m}\mu$ に吸収極大がみとめられ、キレートの存在が証明された。

2) *O*-Mercaptobenzoic acid ester

Cu²⁺と配位子とを反応させると、最初クロロホルム、酢酸エチルに易溶の黄色キレートが生成するが、直ちに有機溶媒に不溶の化合物となり、これらの生成機構を精査することはできなかった。Ni キレートは、橙赤色の結晶として単離、精製され、結合比は 1 : 2 であつた。Co キレートは結合比 1 : 3 の緑色結晶として単離、精製された。明瞭な融点をもち、クロロホルムに易溶、エタノール、エーテルに溶けにくく、水に全く溶けない。Co キレートを生成する時 Co²⁺の塩として酢酸コバルトの水溶液と、配位子のエタノール溶液を混合すると、褐色の沈殿が析出し、エーテルで抽出すると墜落する。しかし徐々にエーテル溶液から緑色の針状結晶が析出した。この反応の際、水素ガス存在下、あるいは、他の還元剤の存在下でも同様に反応し、最初に生成される褐色のキレートを単離することができなかった。過酸化水素存在下では、緑色結晶の析出がすみやかに行われ、褐色のキレートの生成は認められなかった。この緑色キレートの結合比が 1 : 3 であることから、最初 Co (II) キレートと生じ、直ちに緑色の Co (III) キレートに移行するものと考えられる。

3) *O*-Mercaptothiobenzoic acid *S*-ester

Cu キレートは高い分解点をもつ、橙赤色の結晶で、結合比は 1 : 1 であつた。

Ni キレートも同様に明瞭な分解点をもつ橙赤色の結晶として単離され、結合比は 1 : 2 であつた。

Co キレートは明瞭な融点をもつ黄緑色の結晶として単離、精製され、結合比は 1 : 3 であった。Co キレート生成の際、2) で記載したと同じように、最初 Co(II) キレートと思われる褐色キレートの生成がみられたが、これを単離することができず、単離、精製された緑色キレートの結合比は 1 : 3 であり、Co(III) キレートに移行したと考えられる。

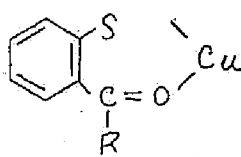

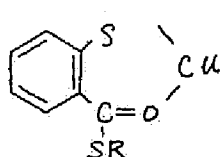
Fe^{2+} とも反応して緑色に呈色するが、非常に不安定で、キレートを結晶状にとりだすことはできなかった。

4) *O*-Mercaptobenzoic acid amide

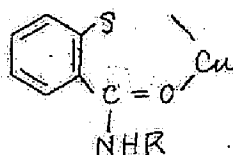
(CXXIII) の各金属キレートは非常に不安定で、キレートを単離することはできなかった。それに対して、(CXXIX) を配位子とするキレートのうち、Cu, Ni キレートはそれぞれ、結合比 1 : 1, 1 : 2 の明瞭な分解点をもつ結晶として単離することができたが、Co キレートは、キレート生成中硫化コバルトを生じ、キレートを純粋にとりだすことができなかった。


以上のようにして得た芳香族メルカプト化合物を配位子とするキレート化合物は Table XXI に示すとおりである。

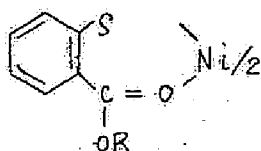
Table XXI

		
	R	mp(°C)
(CXXI)		117~118
		

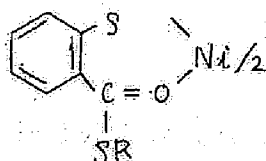
(CXXII)	C ₂ H ₅ -	218~219
(CXXIII)	iso-C ₃ H ₇ -	222
(CXXIV)	iso-C ₅ H ₁₁ -	175



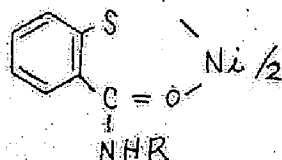
(CXXV)		183~185
--------	-----------------------------------------------------------------------------------	---------




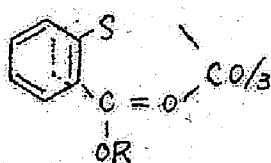
(CXXVI)	C ₂ H ₅ -	198
(CXXVII)	iso-C ₅ H ₁₁ -	168~169



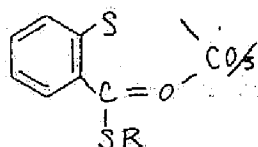
(CXXVIII)	C ₂ H ₅ -	170
(CXXIX)	iso-C ₃ H ₇ -	172
(CXXX)	iso-C ₅ H ₁₁ -	136~138



(CXXXI)		208~209
---------	-------------------------------------------------------------------------------------	---------



(CXXXII)	C_2H_5-	110
(CXXXIII)	<i>iso</i> - $C_5H_{11}-$	75 ~ 78



(CXXXIV)	C_2H_5-	138 ~ 140
(CXXXV)	<i>iso</i> - C_3H_7-	125 ~ 128
(CXXXVI)	<i>iso</i> - $C_5H_{11}-$	113 ~ 116

赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子、Cu, Ni, Co キレート の赤外吸収スペクトルを、クロロホルム、*nujol* 中で測定した。その結果は Table XXII に示されておりである。

Table XXII

b) *O*-Mercaptobenzoic acid ester

Ligand : (CXI)

	Frequencies (cm^{-1})	
	SH	$\gamma C=O$
Ligand	2560	1700
Ni-キレート	—	1610
Co-キレート	—	1620

c) *O*-Mercapthiothiobenzoic acid *S*-ester

Ligand : (CXIV)

	Frequencies (cm^{-1})	
	SH	$>C=O$
Ligand	2570	1680
Cu-キレート	—	1675

Ni-キレート	—	1575
Co-キレート	—	1580

d) o-Mercaptobenzoic acid amide

Ligand : (CXIX)

	Frequencies (cm ⁻¹)			
	SH	Amide I	Amide II	Amide III
Ligand	2570	1640	1530	1330
Cu-キレート	—	1620	1530	1325
Ni-キレート	—	1620	1533	1335
Co-キレート*	—	1615	1530	1330

*Co-キレートは完全に精製することはできなかったが、ほとんど精製したものをを用いた。

この Table XXII からわかるように、それぞれ、カルボニル基に基因する吸収帯がキレート生成に伴って長波長部に移動しているのがみられ、S-O 配位型キレートを生成していることがわかる。

紫外、可視吸収スペクトル

配位子、Cu, Ni, Co キレートの紫外、可視吸収スペクトルは、Fig 18, 19, 20, 21 に示すとおりである。各キレートもRのちがいはる吸収スペクトルへの影響はほとんどみられない。

Cuキレートは脂肪族系のCuキレートと類似した吸収曲線を示したが、Niキレートの可視吸収スペクトルは、脂肪族系のNiキレートのそれと比較すると、460mμ付近の吸収極大が小さく、400mμ付近に大きな吸収極大をもったスペクトルを示した。この相違はキレートの安定度に関係すると思われるが、この問題については次の章に記載する。

Coキレートも、Niキレートとよく類似した吸収スペクトルを示したが、長波長部でもかなりの吸収をもっている。

Fig 12. Fig 13.
Infrared spectra of [H] and its Ni, Co chelates

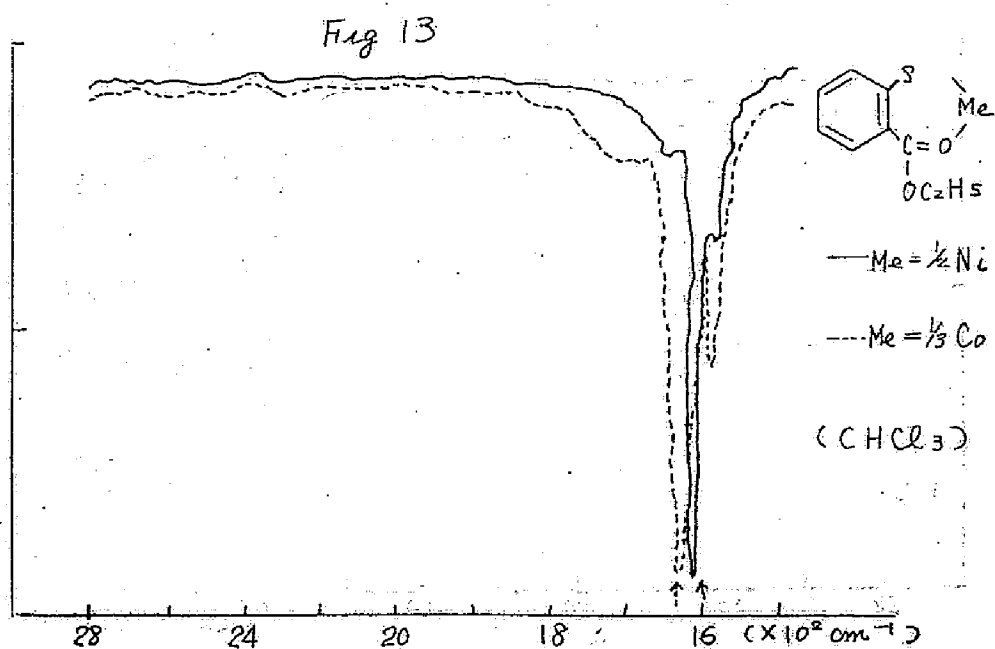
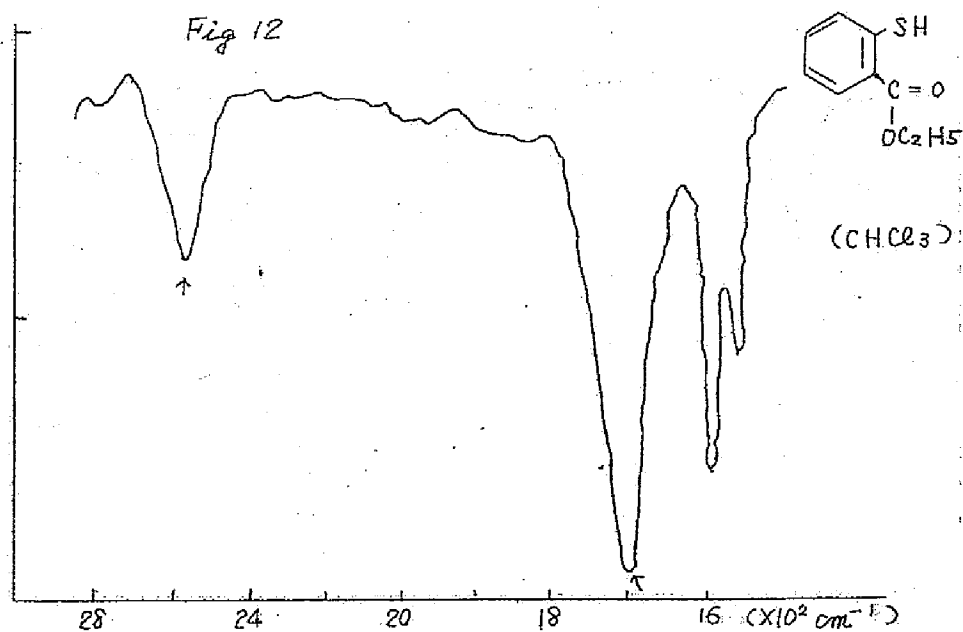


Fig 14, Fig 15
Infrared spectra of [I] and its Cu, Ni, Co chelates

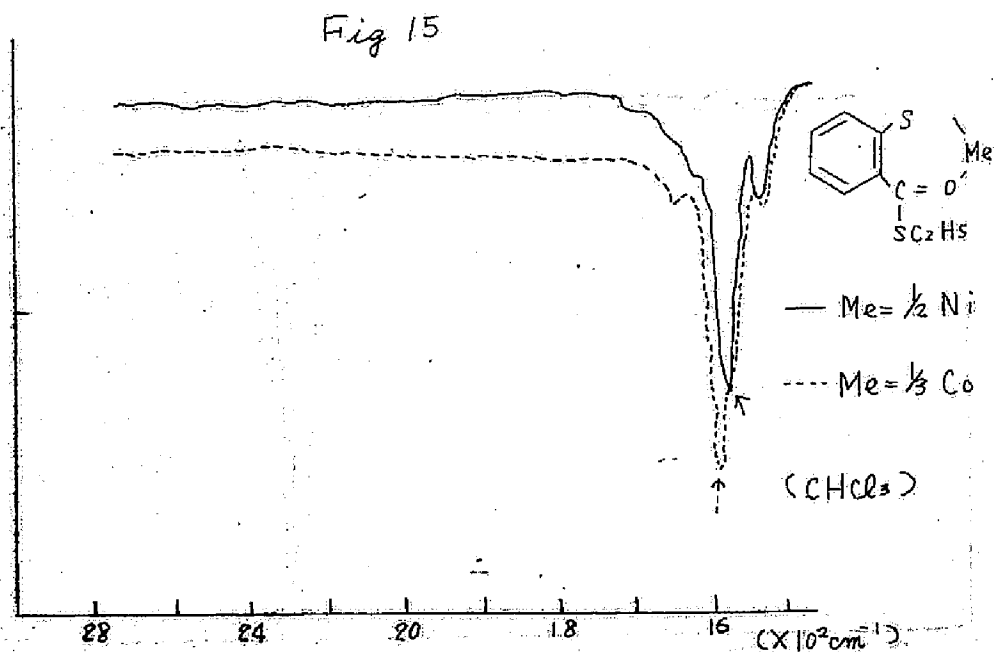
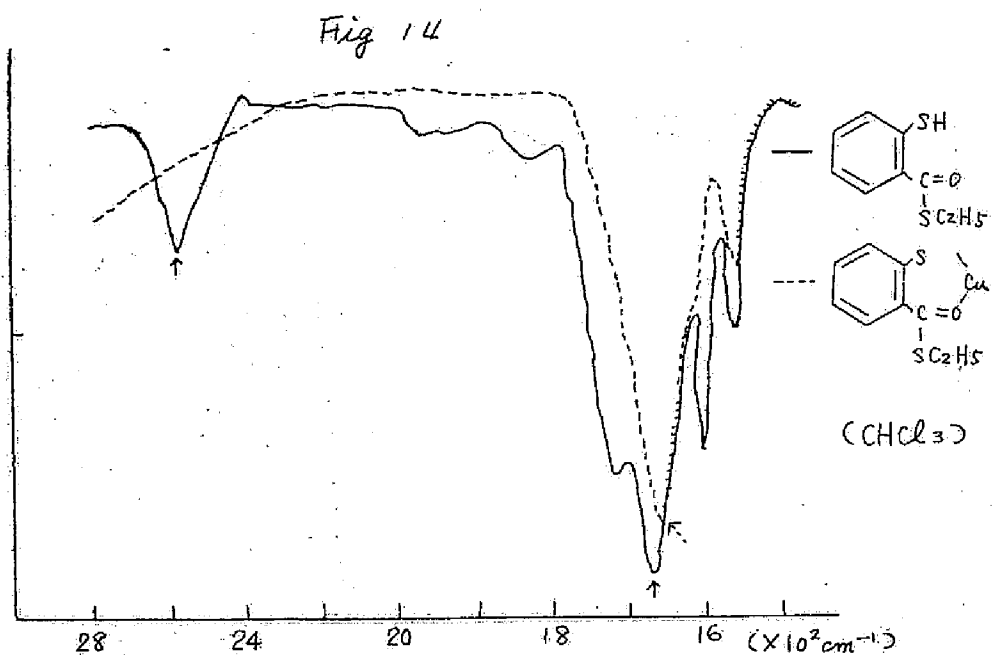


Fig 16. Fig 17
Infrared spectra of [J] and its Cu, Ni, Co chelates

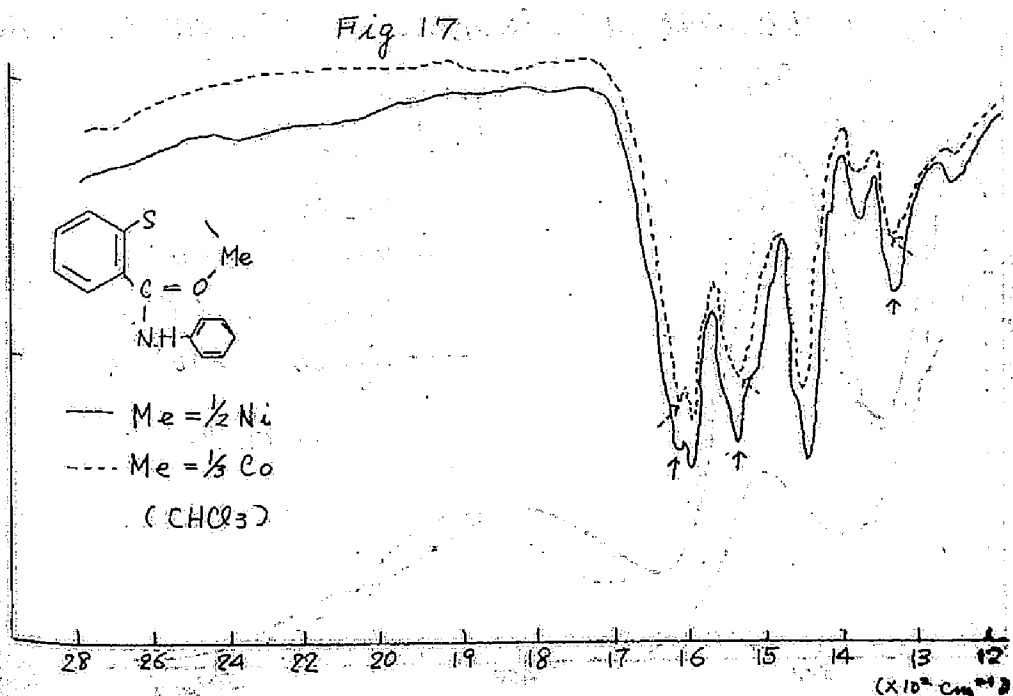
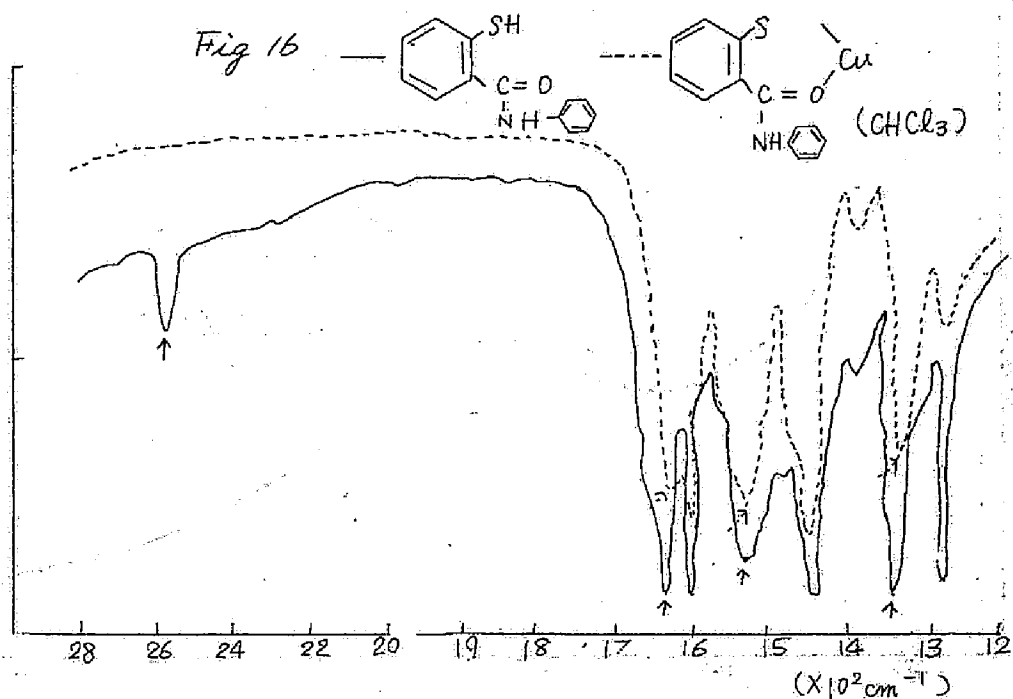


Fig 18 Visible spectrum of Ni chelate of [9]

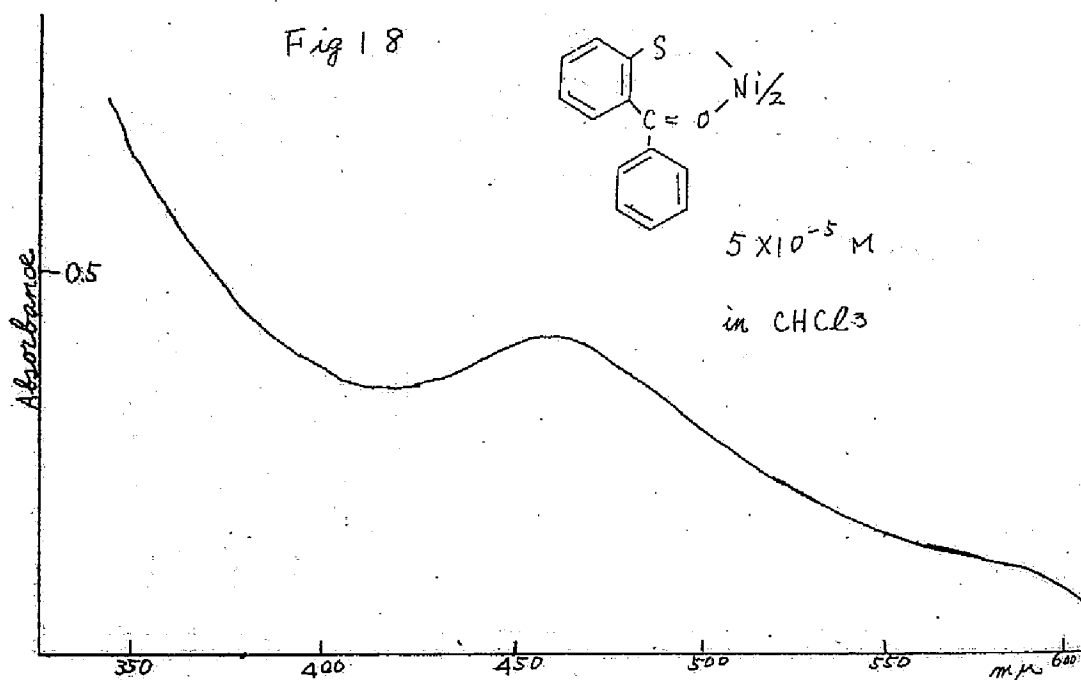


Fig 19. Ultraviolet and visible spectra of [H] and its Ni, Co chelates

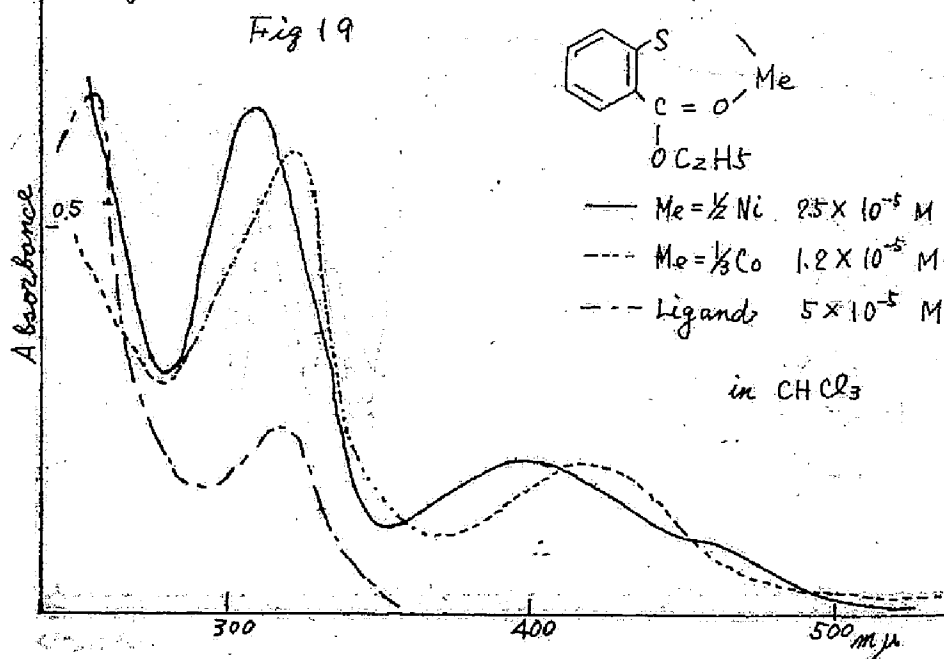


Fig 20. Ultraviolet and visible spectra of (I) and its Cu, Ni, Co chelates.

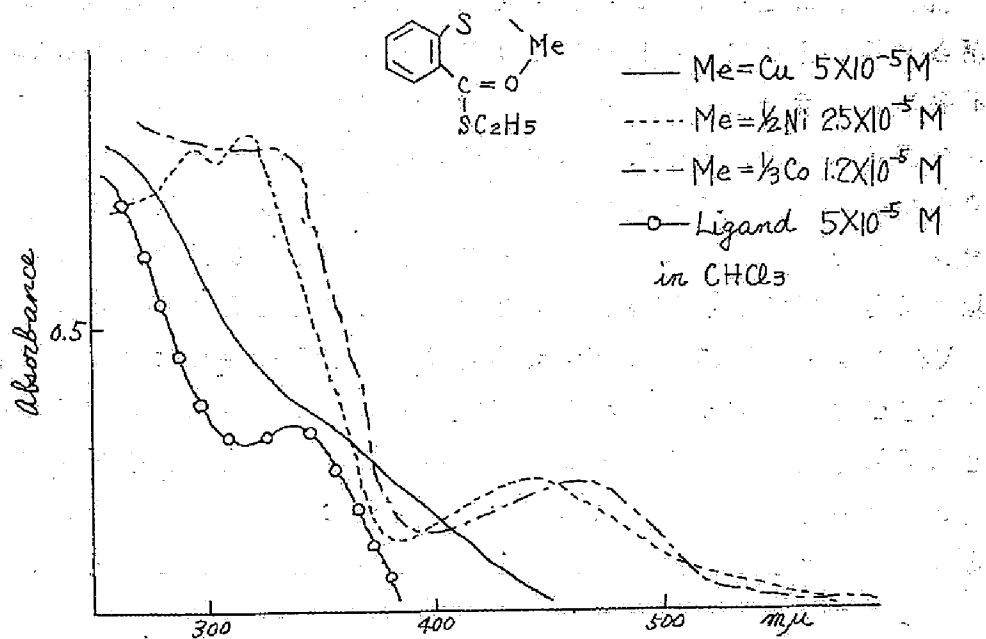
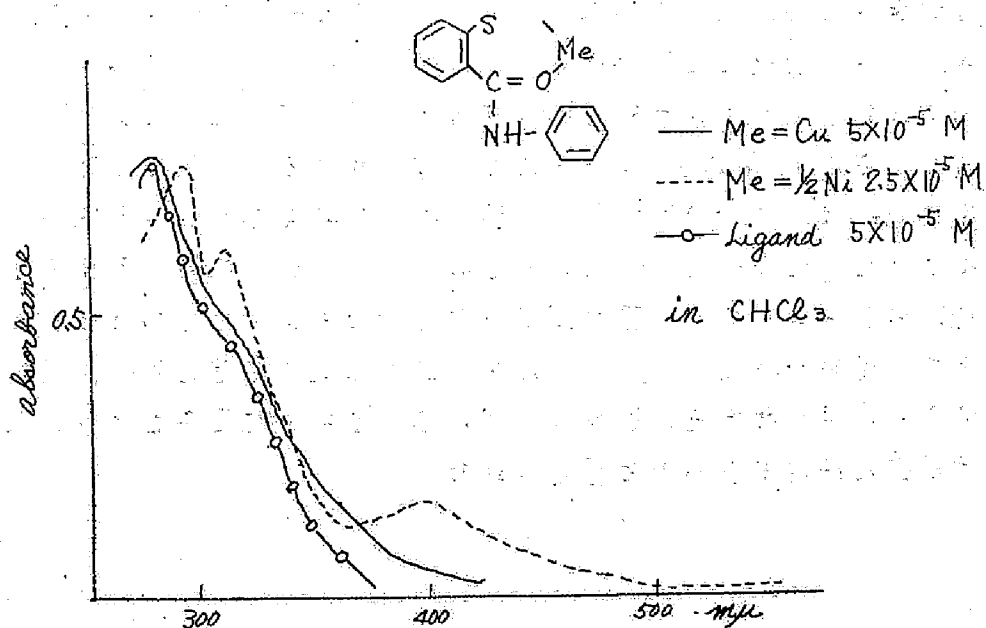


Fig 21. Ultraviolet and visible spectra of [I] and its Cu, Ni chelates

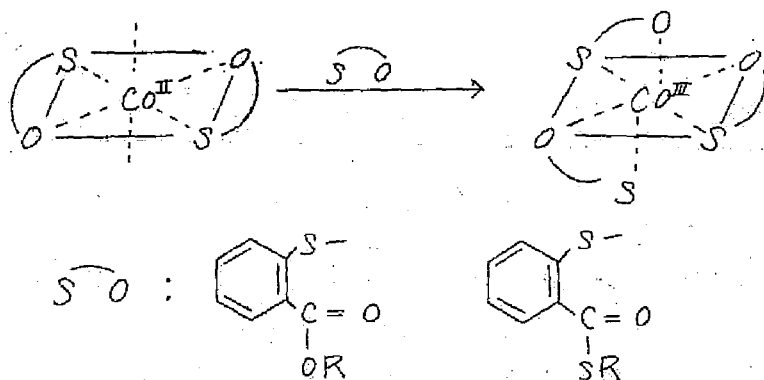


第4節 Cu, Ni, Co キレート の 構 造

Cu^{2+} と反応してキレートを生成する際、脂肪族系列の配位子の場合と同じように、キレート生成とともに、対応する *disulfide* 類が得られ、また Cu^+ から同一の Cu キレートが得られたこと、また吸収スペクトルが脂肪族系列の配位子の Cu キレートのそれとよく類似していることなどから、[G], [I], [J] を配位子とするキレートは、脂肪族メルカプト化合物の場合と同じ構造をもち、同様の反応機構で Cu(I) キレートも生成するものと考えられる。

Ni キレートは結晶状では金属と配位子との結合比は 1 : 2 であることはすでに記載したが、溶液中の組成をクロロホルム溶液中で連続変化法によって求めたところ、結合比は 1 : 2 であった。また前節で記載したように、赤外、紫外、可視吸収スペクトルから、脂肪族系列の配位子の場合と同じように正方平面体構造をもつキレートを生成することがわかった。

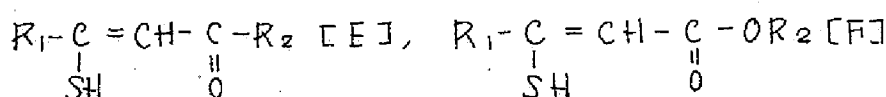
Co キレートは β -mercaptothiolic acid S-ester [C] の際、結晶状に得られなかったが [H], [I] の Co キレートは安定な結晶状に得られ、結合比は 1 : 3 であることがわかり、また溶液中の組成も連続変化法で求めたところ、同様に 1 : 3 であることがわかった。Co キレートを生成する際、まず Co(II) キレートが生成し、安定な Co(III) キレートに移行するであろうと推定したが、一般に Co は、 d^2sp^3 軌道の八面体構造の安定なキレートを生成しやすい性質をもつことが知られている。したがって最初不安定な Co(II) キレートができ、直ちに安定な Co(III) キレートに移行するとあえても矛盾を生じない。すなわち、立体構造的に言えば、次に示すように平面体構造のものが、さらに 1 分子の配位子をとり、八面体構造に移行するものと考えられる。



一方、 $Co(II)$ キレート の配位数は6であり、[H]、[J] のような二全配位の配位子は1；その結合をした場合、配位数は満たない状態にある。このようなキレート構造をもつ場合、エタノール、エーテルなどが配位してこれらの溶媒にキレートが溶解することが良く知られている。前者の得た Co キレートにおいても、キレート生成時に、エーテル、エタノールに易溶のキレートが生成し、放置すると徐々に結合比1；3のキレートが、これらの溶媒から析出して来た。またこのキレートはクロロホルム、四塩化炭素などの溶媒に易溶である。これらの現象は最初生成したキレートにエタノール、エーテルが配位したと見え、さらに、後に生成したキレートは配位数が配位子によって全て飽和された $Co(III)$ の中性キレートであるとの推論を裏付けるものである。

第 6 章 α, β -Unsaturated- β -mercapto acid ester

O-mercaptobenzoic acid ester [H], O-mercaptophenylketone [G] が数種の金属と安定なキレートを生成し、対応する脂肪族メルカスト化合物である β -mercaptoacid ester [B], β -mercaptoketone [A] より強いキレート生成能を有することがわかった。これは、キレート環に共役二重結合を有する構造をもつため、キレートの安定度が増加したことの原因していると思われるが、これらと比較検討するため、同じようにキレート環に二重結合を有するキレートの生成が予想される化合物として、一般式



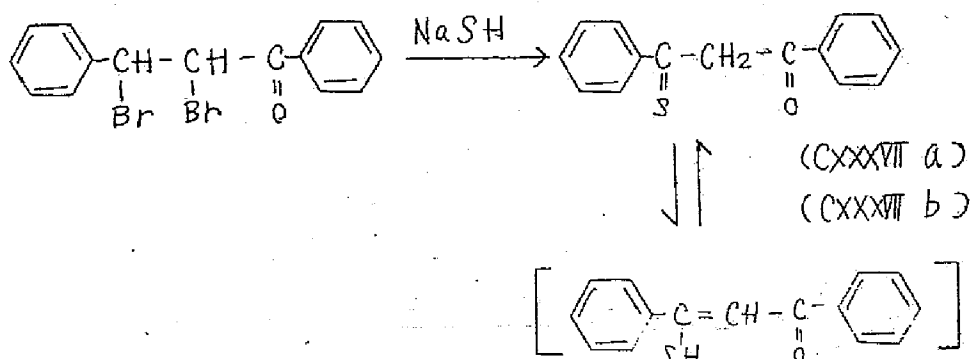
を示される α, β -unsaturated- β -mercaptoketone [E], α, β -unsaturated- β -mercapto acid ester [F] を合成し、金属イオンとの反応、キレート生成能を検討した。

第 1 節 配位子の合成

α, β -unsaturated- β -mercaptoketone [E] として 1,3-diphenyl-1-mercapto-3-one (CXXXVIIb) を Torretta の方法²⁶⁾ で、 α, β -dibromobenzalacetophenone に水酸化ナトリウムを作用して合成を試みた。Chart. 17 に示すように、この化合物にはチオキソン型とチオエノール型の二つの構造が与えられるが、Torretta の方法で合成した物質はエタノール、エーテル、酢酸エチルなどの溶媒に難溶で、金属イオンと全く反応せず、また赤外吸収スペクトルにおいては、メルカスト基を基因する吸収

帯を示さなかった。以上の事実より、得られた化合物はチオオキソ型 (CXXXVII a) として存在し、キレート生成能を有しないことがわかった。

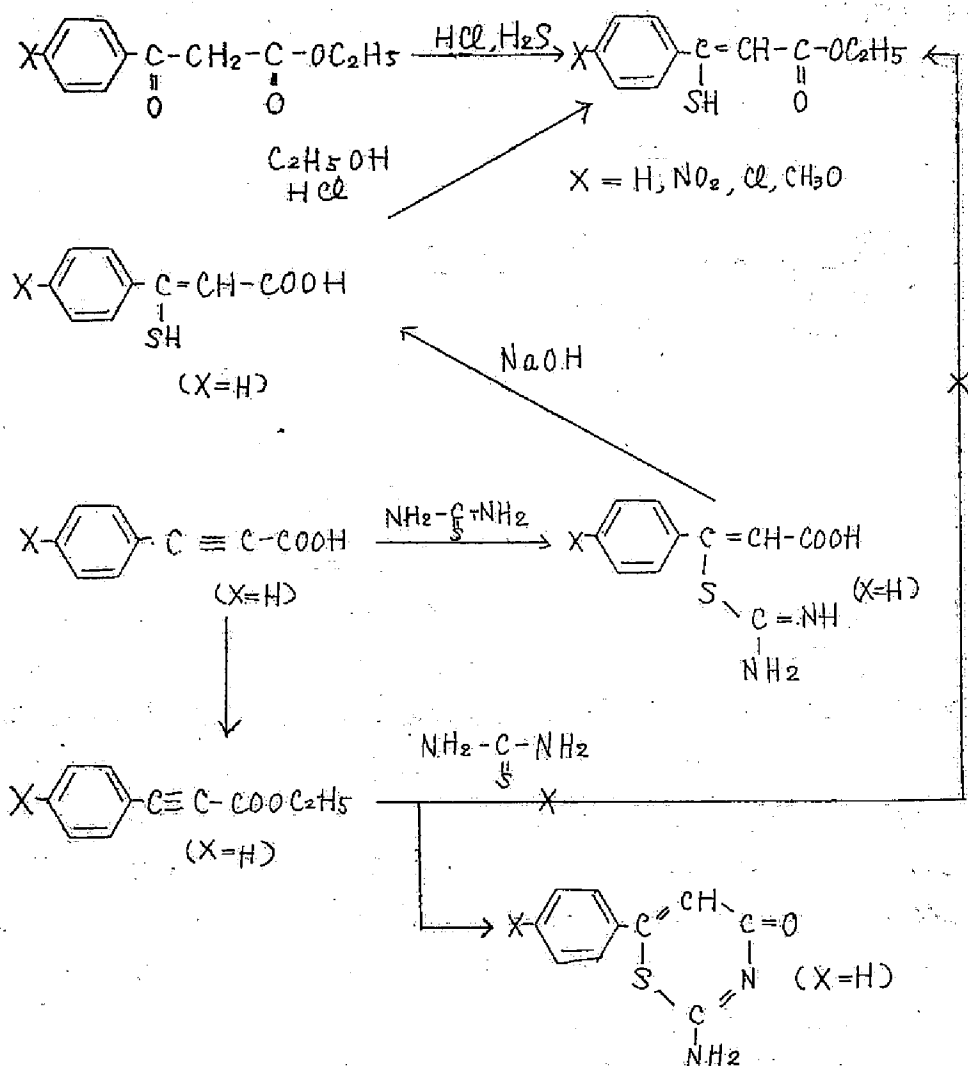
chart 17.



α, β -unsaturated- β -mercapto acid ester [F] として β -mercaptocinnamic acid ester (CXXXVIII) および p -Cl-, p -NO₂-, p -CH₃O-の置換基を持つ β -mercaptocinnamic acid ester (CXXXIX), (CXL), (CXLII) を合成した。これらの化合物は Reyes²⁷⁾によって報告された方法を用い、対応する benzoylglacetic acid ester 類のエタノール溶液に乾燥塩酸ガスを飽和し、ついで硫化水素を長時間反応させて合成することができた。ethyl β -mercapto- p -methoxycinnamate (CXLII) は純粋に得られなかったが、他の化合物の場合と同様に金属イオンと呈色反応をすることから確認された。

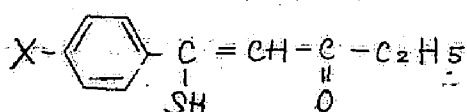
また (CXXXVIII) は Chart 18 に示すような方法によっても合成できる。すなわち、phenylpropionic acid にチオ尿素系を作用して β -mercaptocinnamic acid を合成し、エステル化して得ることができたが、この方法では収量が非常に低かった。また ethyl phenylpropionate に直接チオ尿素系を付加することを試みたが、目的物は得られず副産して *N*-amino-6-phenyl-1,3,4H-thiazin-4-one を生成した。

chart 18



上記のようにして合成した配位子は Table XXIII の通りである。

Table XXIII



X

bp (mp) °C/mmHg
(76)

(CXXXVIII)	H ²⁷⁾	130~135/4
(CXXXIX)	Cl	130~134.5/5
(CXL)	NO ₂ ²⁷⁾	(80)
(CXLI)	CH ₃ O	— *

* 完全に精製することができなかった。

第2節 金属イオンとの反応

および確認限度

第1節に記載した α, β -unsaturated- β -mercapto acid ester [F] と金属イオンとの反応および確認限度を求めた。[F] にも α, β -unsaturated- β -mercapto ketone [E] の場合と同様にチオキソ型とチオエノール型の二型が考えられるが、この互変異性体の関係については Reyes らによって研究されており²⁷⁾、溶媒の種類によってその比率が異なるが、エタノール中では87% チオエノール型として存在すると報告されている。したがって金属イオンと反応する場合、エタノール溶液を使用したところ、多くの金属と反応を示した。

a) 金属イオンとの反応

試薬溶液： α, β -unsaturated- β -mercapto acid ester 1%
エタノール溶液

金属標準溶液：オ1章に同じ

上記の試薬および金属標準液を用い、酢酸酸性、中性、アンモニアアルカリ性で金属イオンとの反応をスポットテストにより調べた。アンモニアアルカリ性では試薬が黄色に呈色するため、反応を確認することができなかった。結果を Table XXV に示す。

Table XXIV

Metal	Reaction	
	Acid (ACOH)	Neutral
Mg ²⁺	—	pale Yellow ppt*
Ca ²⁺	—	"
Fe ³⁺	Green ppt*	Green ppt*
Co ²⁺	Brown ppt*	Brown ppt*
Ni ²⁺	Orange red ppt*	Orange red ppt*
Cu ²⁺	Orange ppt*	Orange ppt*
Zn ²⁺	—	pale Yellow ppt*
Pd ²⁺	Orange red ppt*	Orange red ppt*
Ag ⁺	Yellow ppt	Yellow ppt
Cd ²⁺	"	"
Pt ⁴⁺	pale Yellow ppt*	pale Yellow ppt*
Au ³⁺	Orange ppt*	Orange ppt*
Hg ²⁺	Yellow ppt	Yellow ppt
Pb ²⁺	"	"
Bi ³⁺	Yellow ppt*	Yellow ppt*
UO ₂ ²⁺	"	Orange ppt*

*. クロロホルム、酢酸エチルに可溶

Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Bi, UO₂ と反応して生じた酢酸は、酢酸エチル、またはクロロホルムなどの有機溶媒に易溶でキレート化合物としての性質を示した。Mg, Ca, Znとは中性のみで反応し、酢酸酸性では反応が認められなかった、これは検出するよう、これらのキレートの安定度が非常に低いことを示すものである。

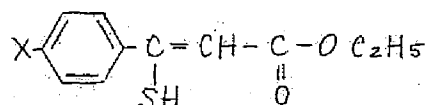
b) 確認 限 度

Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Bi の確認限度を調べたが、一般に Fe, Ni

Cu, Pd, は比較的鋭敏度が高く，分析試薬として応用できる可能性がある。

試薬溶液，および金属イオン標準液は a) と同じ，測定法は前章に準ず。

Table XXV
Recognizable Limit (8/0.05cc)



Metal	X=H	X=Cl	X=NO ₂
Fe ³⁺	0.3	0.3	0.2
Co ²⁺	10.0	10.0	10.0
Ni ²⁺	0.5	0.5	0.3
Cu ²⁺	0.5	0.5	0.5
Pd ²⁺	0.1	0.1	0.1
Pt ⁴⁺	30.0	25.0	25.0
Bi ³⁺	1.0	1.0	0.5

第3節 Cu, Ni, Co, Fe, キレート の 単 離 お よ び 性 質

Cu キレートは橙赤色の結晶性粉末として単離，精製され，元素分析値から，結合比は 1:1 であることがわかった。また Cu⁺ からも同一の Cu キレートが得られた。しかし，X=NO₂ (CXL) と Cu²⁺ との反応の際には，最初有機溶媒に易溶で結合比 1:2 の Cu (II) キレートが得られたが，これは直ちに，有機溶媒に難溶の結合

比 1 : 1 の褐色の物質に変化した。この物質の融点、あるいは分解点是非常に高く、 300° 以下では熔融せず、他の性質から考えてもキレートとは考えにくい。また Cu^{+} から同様の物質が得られたことから、これは $Cu(I)$ mercaptide であらうと推定した。

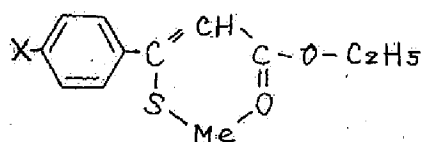
Ni キレートは明瞭な分解点をもつ橙赤色の針状結晶として単離、精製され、元素分析値から結合比は 1 : 2 であった。

Co キレートは明瞭な融点をもつ緑色針状結晶として単離、精製され、元素分析値より結合比は 1 : 3 であることがわかった。このキレート生成反応は、第 5 章で記載した芳香族系配位子と Co^{2+} との反応と全く同じで、最初エーテル易溶の褐色キレートが生成し、徐々にエーテル難溶、クロロホルム易溶の緑色キレートに変化した。

Fe キレートは Fe^{2+} と配位子との反応によって得られ、緑色の針状結晶で、元素分析値から結合比は 1 : 3 であることがわかった。明瞭な融点を持ち、ほとんどの有機溶媒に易溶で、水に難溶である。 Fe^{3+} と、配位子とを反応させるときも、結合比 1 : 3 の緑色針状結晶が得られた。

以上合成した Cu, Ni, Co, Fe キレートは Table XXVI に示しておりである。

Table XXVI



X	Cu キレート (mp $^{\circ}$ C)	X	Co キレート (mp $^{\circ}$ C)
	Me = Cu		Me = $\frac{1}{3}$ Co
(CXLII) H	188~190	(CXLIX) H	184~186
(CXLIII) Cl	218~220	(CL) NO ₂	187
(CXLIV) NO ₂	—		

$Me = \frac{1}{2} Cu$		Fe キレート($mp^{\circ}C$)	
(CXLV)	NO_2 173~175	$Me = \frac{1}{2} Fe$	
		(CLI)	H 139~140
	Ni キレート($mp(decomp)$	(CLII)	Cl 114~115
	$^{\circ}C$]	(CLIII)	NO_2 158~160
$Me = \frac{1}{2} Ni$			
(CXLVI)	H 198~200		
(CXLVII)	Cl 214~215		
(CXLVIII)	NO_2 245		

赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子, Cu , Ni , Co , Fe キレートの赤外吸収スペクトルをクロロホルム溶液で測定した。その結果は Table XXVII に示すとおりであり、エステルのカルボニル基に基因する吸収帯はキレート生成に伴って長波長部に移動しているのがみられ、カルボニル基が配位に参与していることがわかる。

Table XXVII [Ligand (CXXXVIII)]

Ligand	Frequencies (cm^{-1})	
	SH	$>C=O$
	2480	1740
Cu -キレート	—	1640
Ni -キレート	—	1590
Co -キレート	—	1600
Fe -キレート	—	1595

紫 外、可 視 吸 収 ス ペ ク ト ル

配位子, Cu , Ni , Co , Fe キレートの紫外、可視吸収スペクトルをクロロホルム溶液中で測定した。その結果は Fig 25, 26, 27, 28 に示すとおりである。

Fig 22. Fig 23. Fig 24.
Infrared spectra of [F] and its Cu, Ni, Co, Fe Chelates

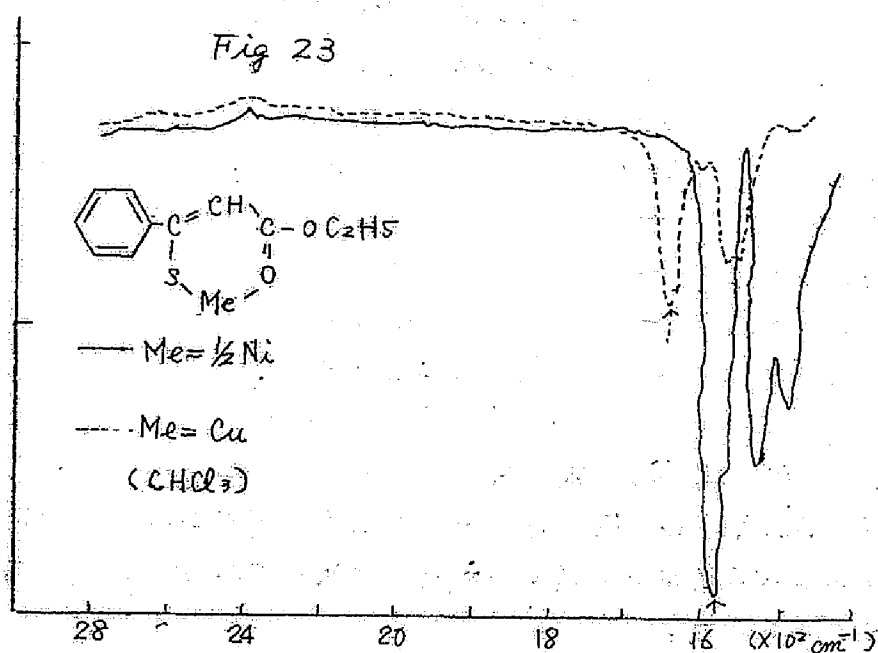
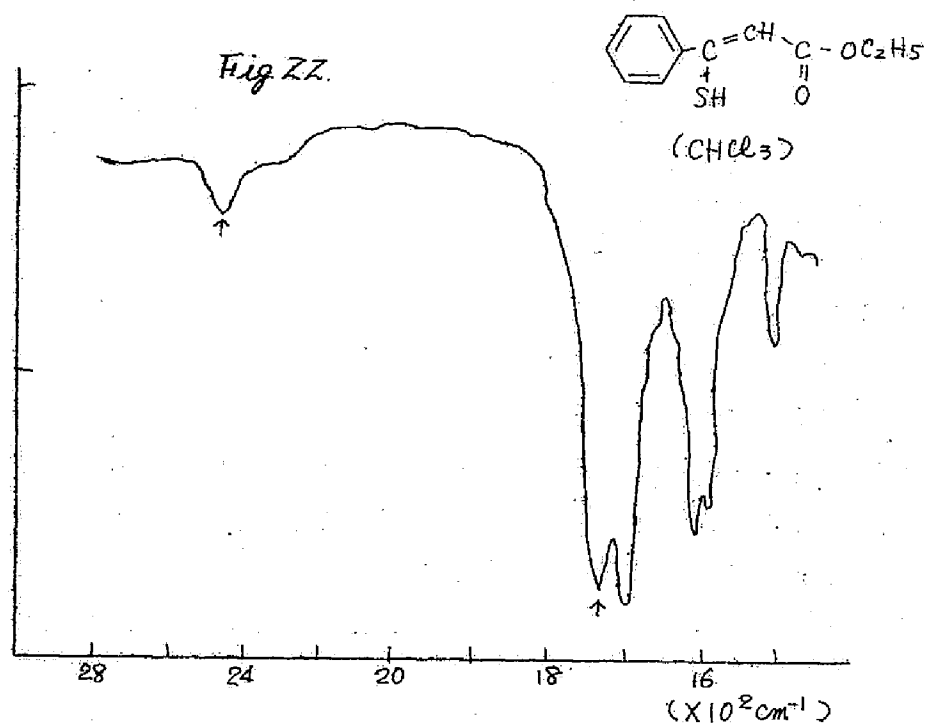


Fig 24

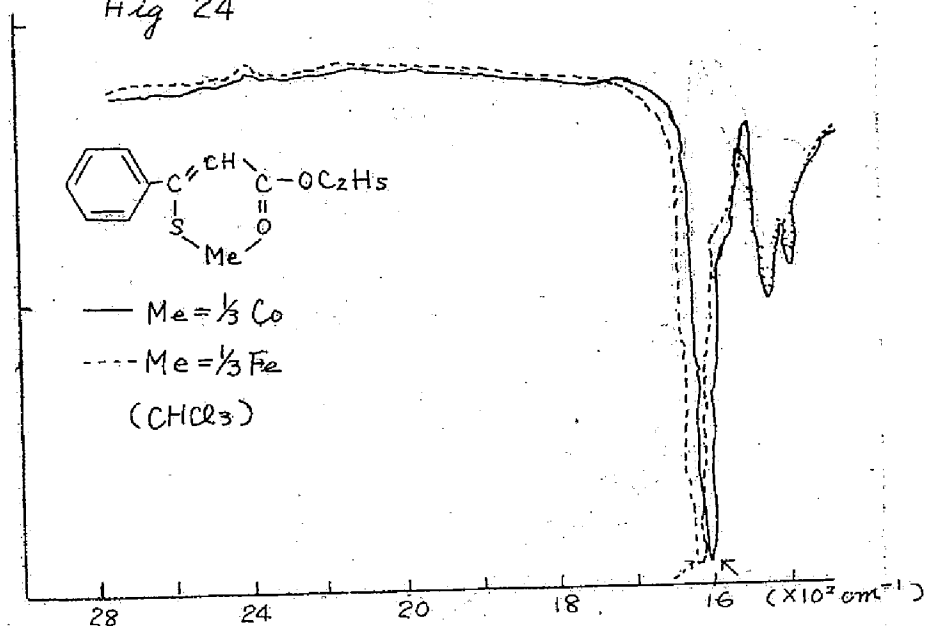
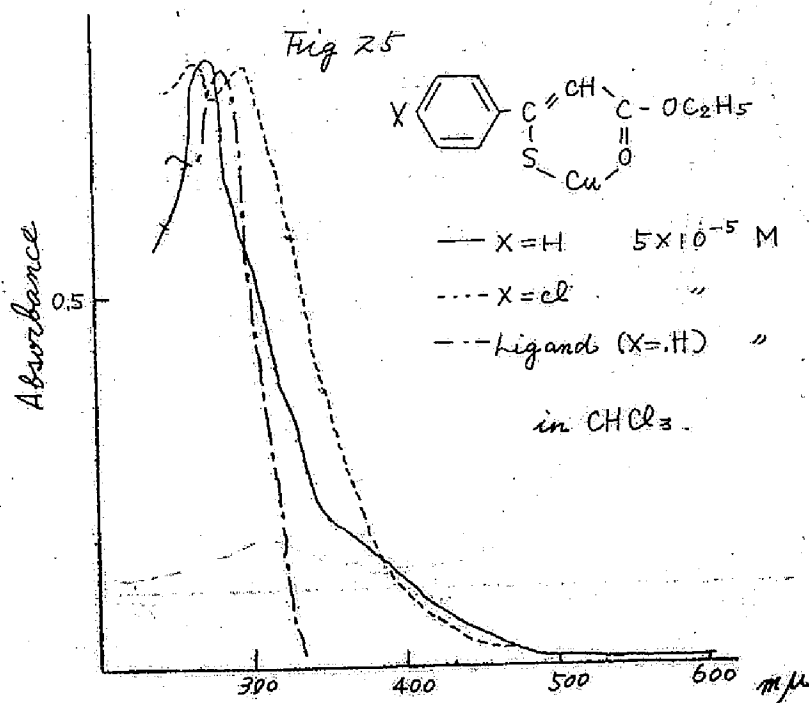


Fig. 25, Fig 26, Fig 27, Fig 28...

Ultra violet and visible spectra of [F] and their Cu, Ni, Co, Fe
chelates



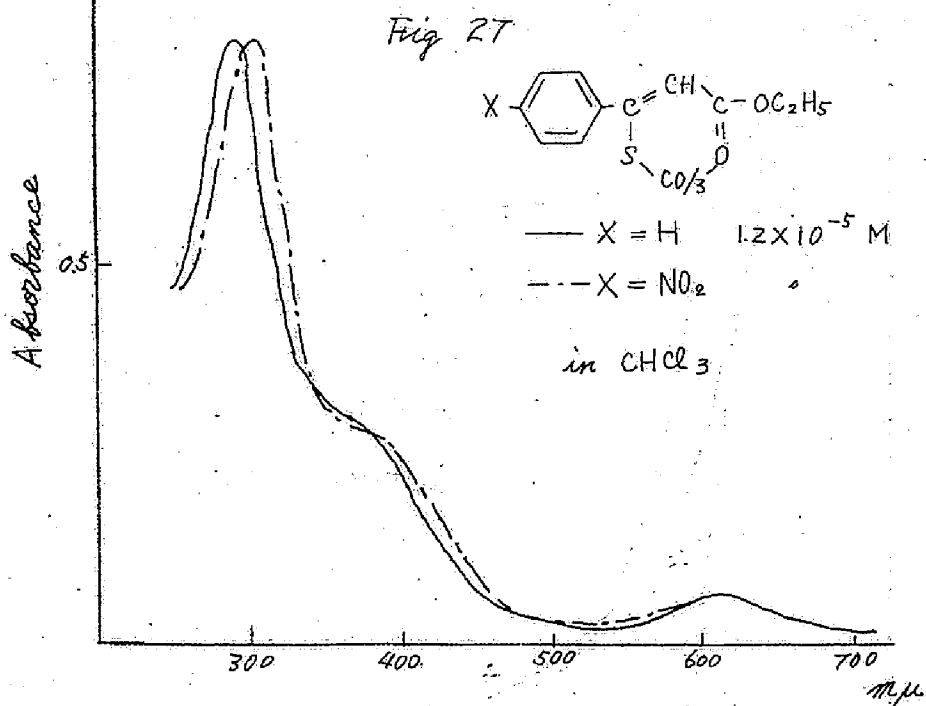
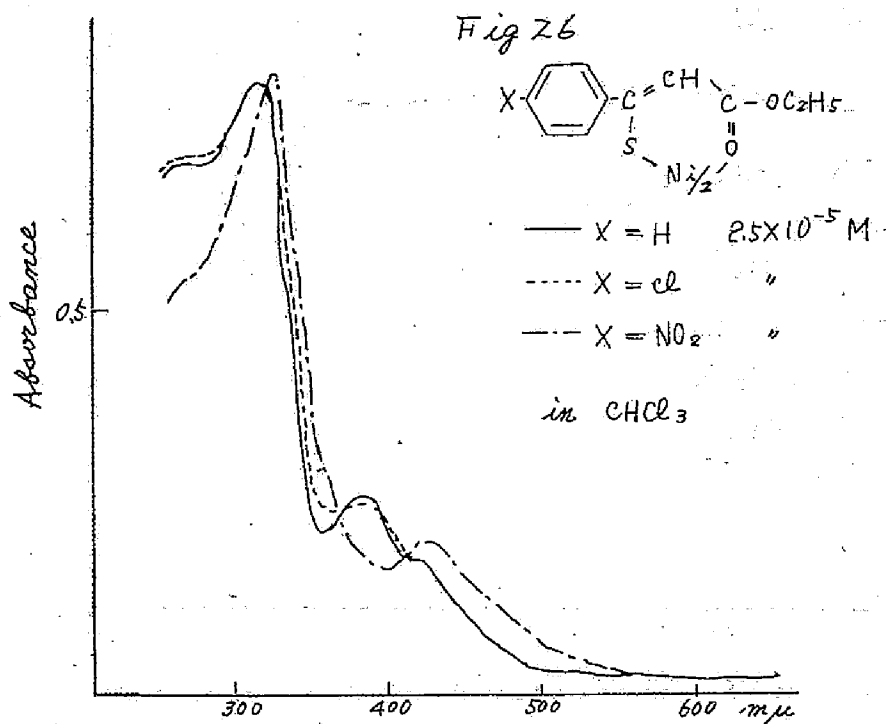
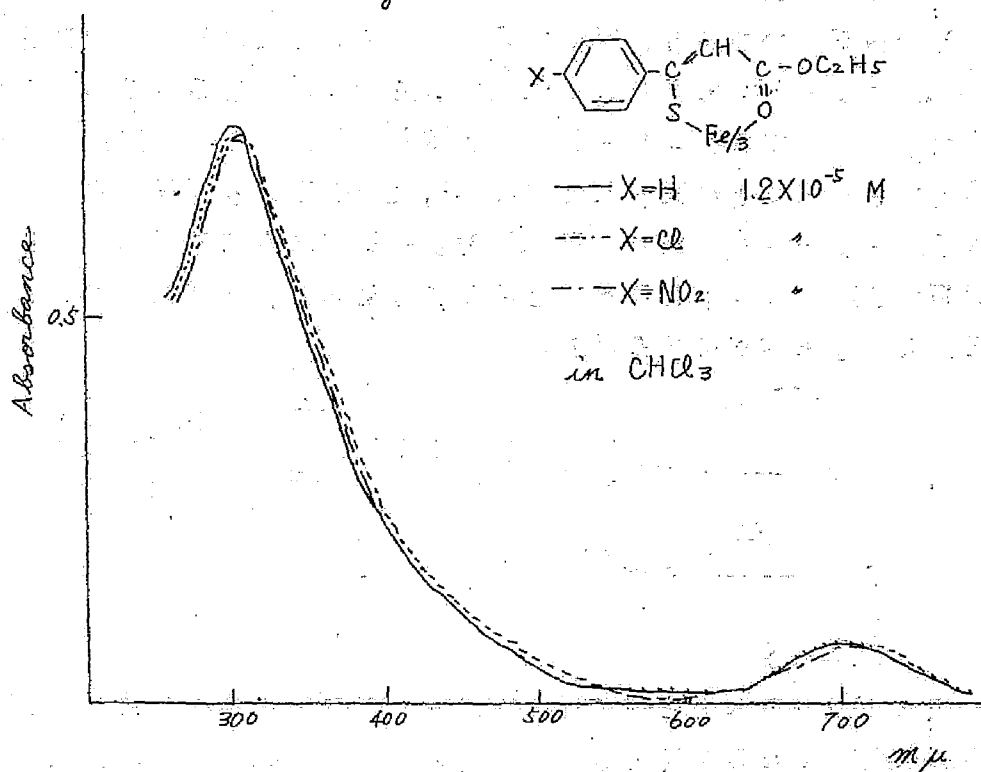


Fig 28

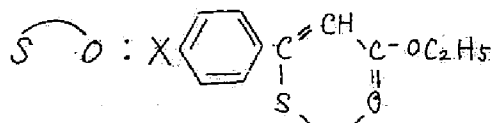
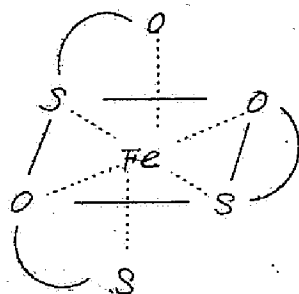


第4節 Cu, Ni, Co, Fe キレート の 構 造

Cu, Ni, Co キレートは、前節のように、溶媒に対する性質、紫外、可視、赤外吸収スペクトルから考えて、前章までに記載したS-O配位型金属キレートと同じ構造をもつものと考えられる。

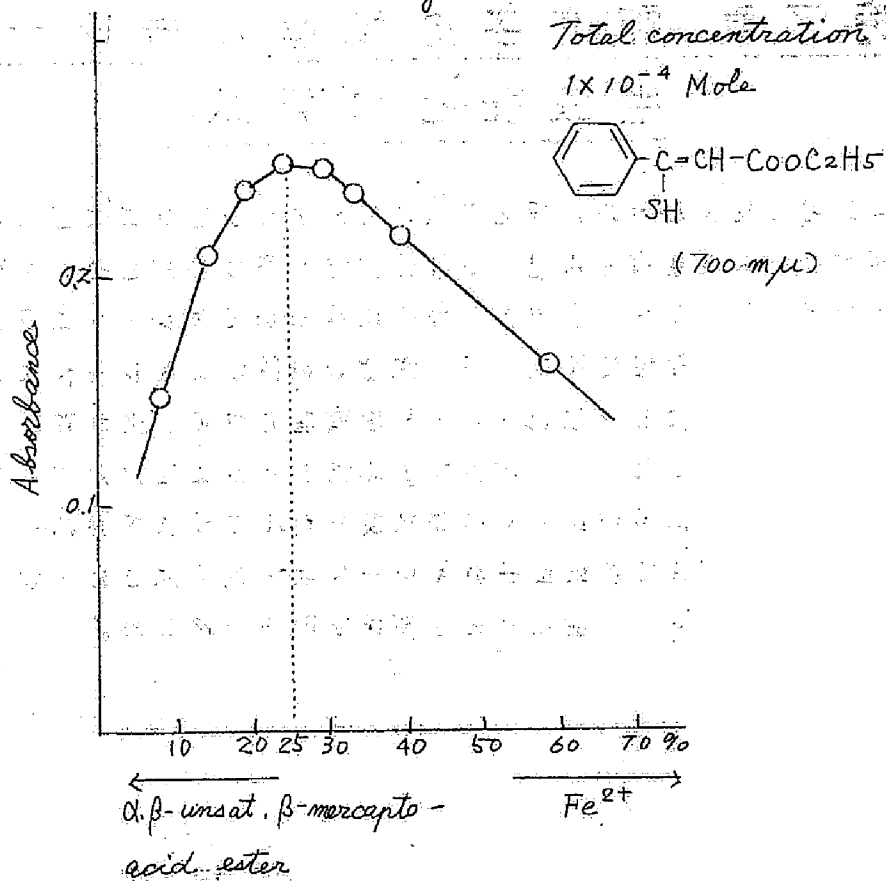
Fe キレートは元素分析値から結合比が1:3であることがわかったが、フロロホルム溶液中の組成を重量変化法で求めたところ、Fig 29のように同様に1:3であった。また Fe^{2+} から得られるキレートと、 Fe^{3+} から得られるキレートを比較すると、融点、紫外、可視吸収スペクトルは全く同じであり、同一物質であると思われる。さらに前節に記載したように、赤外吸収スペクトルからみ

て、メルカプト基と、エステルのカルボニル基とが配位にあずかっているのは明らかであり、可視部吸収スペクトルをみても、長波長部は Co キレートと非常によく似た吸収スペクトルを示していることがわかる。一方 Fe キレートは、 d^2sp^3 軌道をもつて配位の八面体構造をもつことが知られている。以上の知見より、Fe キレートは Co キレートと同様に、Fe(II) キレートが非常に不安定で、安定な Fe(III) キレートに移行したものと考えられ、その構造はつぎの図に示すようなものであろう。



一般にメルカプト化合物は Fe^{3+} によって容易に酸化を受けて、*disulfide* となる性質をもつが、この *β -mercaptocinnamic acid ester* 類が酸化を受けないことは、Fe(III) キレートの安定度がかなり高いことを示している。

Fig 29.



第7章 配位子の構造とキレート 生成能との関係

オ6章までにはメルカプト基と各種のカルボニル基を配位基として六員環キレートを生成するS-O配位型配位子の合成とそのキレートについて記載したが、配位子の構造に基づいてキレート生成能に相違があることが予想されたので、配位子の構造とキレート生成能との関係を明らかにし、強いキレート生成能を有する化合物探求の方向を求めようとした。そのためにまず各配位子の金属に対する選択性をまとめ、つぎに各キレートの安定度を種々の方法で詳細に比較し、その結果を用いて各配位子のキレート生成能の強さを比較して、配位子の構造とキレート生成能との関係を明らかにした。

第1節 金属に対する選択性

オ6章までには *chart 1* に示す[A~J]の配位子について金属との反応について調べた結果を記載したが、これらの[A~J]の配位子のいずれかと反応する金属を周期律表でまとめてみると、

Table XXVIII のようになり、I族亜族(Cu, Ag, Au), II族(Ca, Mg), II族亜族(Zn, Cd, Hg), 遷移族(Fe, Co, Ni, Pd, Pt), それにPb, Bi, Tl, Liであった。

一般に配位原子として酸素とイオウは異なった配位の傾向があるといわれ、また *Schwarzenbach* によれば、イオウを含む配位子は "*Selective complexing agent*" とされており、比較的選択性が高く、一方O-O, N-O配位型配位子は "*General complexing agent*" といわれ、非常に多くの金属と反応する性質があ

ると報告されている。¹⁾

Table XXVIII

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	(Mg)						
	(Ca)					Fe	Co Ni
Cu	Zn						Pd
Ag	Cd						Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
		U					

またメルカプト基を有する配位子は硫化水素と沈殿する金属と反応し易いことが想像される。S-O 配位型配位子は従来ごく少数しか知られておらず、したがってその一般的な選別性についてもまったく知られていなかったが、着者の合成した配位子は上記のように、選別性の異を露した性質を示す酸素，イオウの組み合わせであるにもかゝらず、その反応する金属はほとんど硫化水素と沈殿し易い金属に限られていた。例外としてわずかに [F] のみが Mg, Ca のような硫化水素で沈殿しない金属と反応することが認められたが、これらのキレート安定度は非常に低く、S-O 配位型配位子の一般的な選別性は硫化水素と反応し易い金属に限られているといえる。

第2節 Irving, Williams の安定度序列 によるキレートの安定度の定 性的検討

〔A～D〕の配位子は才一節に記載したように Table XXVIII に示したような金属と反応するが、どの配位子も共通してメルカプト基とカルボニル基を有し、六員環キレートを生成するにもかかわらず、反応する金属の若干の相違がみられた。この相違はこれらの配位子の構造の相違に基づくキレート生成能の強弱によるものと考えられる。

〔A～D〕がキレートを生成する金属のうち、Pd, Cu, Ni, Co, Fe についてその選択性を比較すると Table XXXIX のようになる。

Table XXXIX

Ligand		Metal
Aromatic mercapto compounds	Aliphatic mercapto compounds	
	ketone [A]	Pd, Cu
Ketone [G]	acid ester [B] acid amide [D]	Pd, Cu, Ni
acid ester [H] acid amide [J]	thiolic acid ester [C]	Pd, Cu Ni, Co
thiolic acid ester [I]	α, β -unsat. acid ester [F]	Pd, Cu, Ni Co, Fe

Table XXIXにみられるように Pd, Cu はすべての配位子と反応するが、Ni, Co, Fe については選択性に相違があった。

一方二価の金属の配位結合のし易さには Irving, Williams らによれば $Pd > Cu > Ni > Co > Fe$ の序列があるとされており、²⁸⁾ 多くの配位子の場合についてこの序列が適用されることが報告されているが、着者の合成した〔A～D〕の配位子についてもこの序列が適用されることを実験的に確かめ、各配位子のキレート生成能の比較に用いた。

実験方法および結果

(90)

Irving, Williams の安定度序列についての検討を下記のよう
な方法で行なった。すべての配位子について同種の実験を行なった
が、その一例として配位子(LXXXIX) について行なった方法を記載
する。

配位子の 10^{-2} Mol エタノール溶液、および Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
の各 10^{-2} Mol 水溶液をそれぞれ $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて調製し、これらを
Table XXX に示すように混合し、5 時間振盪機で振盪後、生成した
キレートをクロロホルム 10 cc で抽出し、可視部吸収スペクトルを測
定した。溶液 (1), (2), (3), (4) のように単一の金属イオンを含む溶液
の場合と (5), (6), (7), (8) のように二種以上の金属を混合した場合の
スペクトルとを比較した。

Table XXX

溶液

- (1) 配位子 (1 cc) + Pd (1 cc) + H_2O (2 cc)
- (2) " (") + Cu (") + " (")
- (3) " (") + Ni (") + " (")
- (4) " (") + Co (") + " (")
- (5) " (") + Pd (") + Ni (1 cc) + Co (1 cc)
- (6) " (") + " (") + Co (") + H_2O (")
- (7) " (") + Ni (") + " (") + " (")
- (8) " (") + Cu (") + Ni (") + Co (")

上記の実験結果は Fig 30. 3/ に示す通りであって、溶液 (5), (6)
の場合は溶液 (1) の場合、すなわち Pd キレートのスペクトルと一致す
るので、この場合
Pd キレートのみが生成し、また溶液 (8) の場合には溶液 (2) の場
合、すなわち Cu キレートのスペクトルと一致したので、この場合
には Cu キレートのみが生成したことがわかった。したがって Pd,

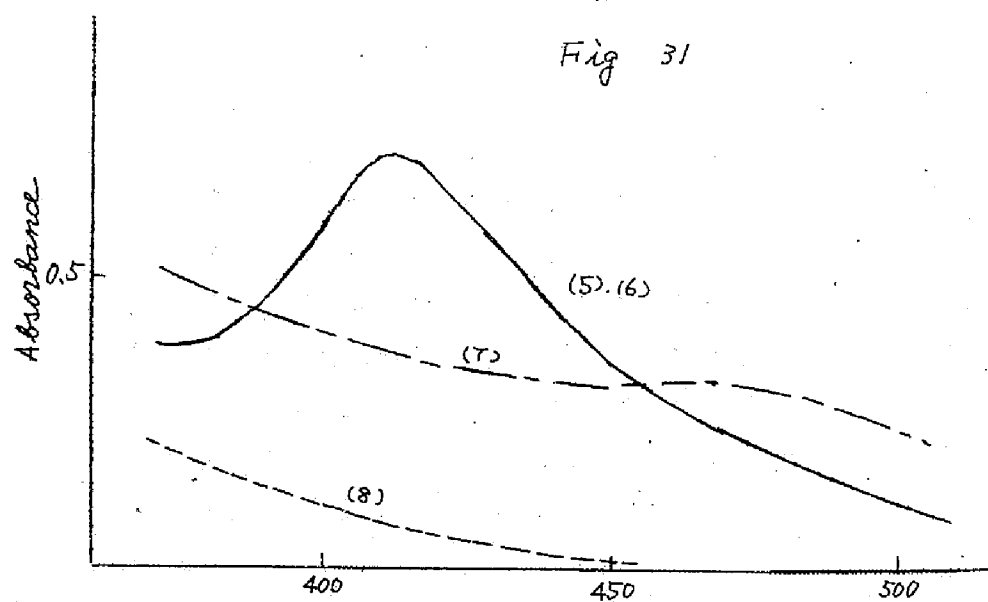
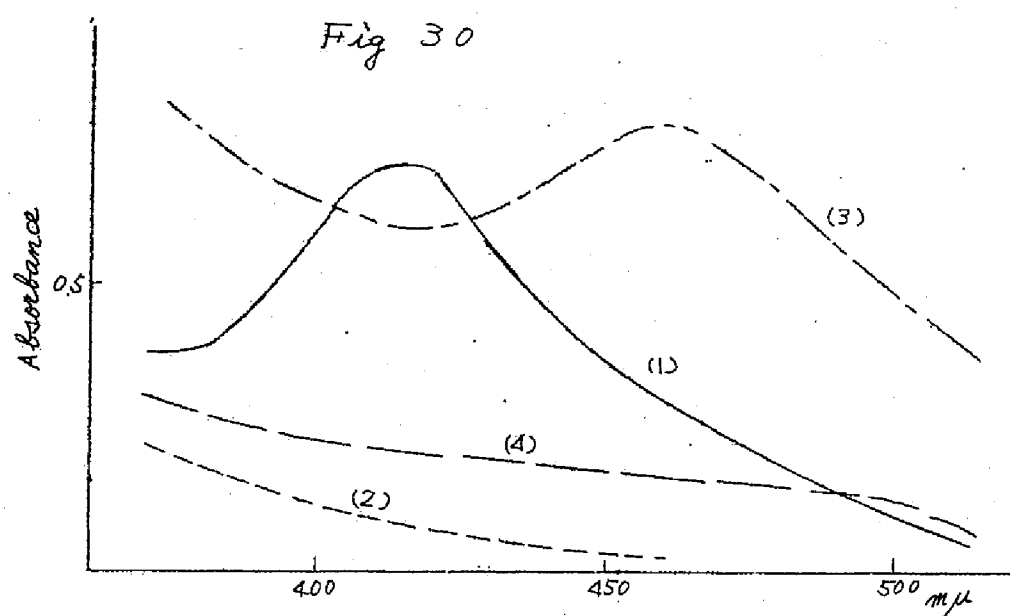


Fig 30, Fig 31

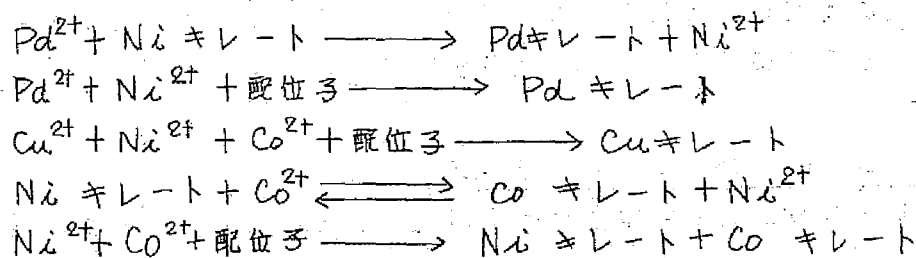
Absorption spectra obtained from solution (1)~(8)
of Table XXX.

Cu キレートの安定度はNi, Co キレートのそれよりはるかに高いことがわかる。しかし溶液(7)の場合には、Ni, Co それぞれ単一キレートのスペクトルと一致せず、両キレート共に生成したことがわかった。このことはNi キレート, Co キレートの安定度により差がないことを示している。

つぎに *Irving, Williams* の安定度序列の上位の金属イオンと下位の金属のキレートとを反応させてその変化を観察した。その一例として Pd^{2+} とNi キレートとの反応について記載する。 10^{-2} Molの Pd^{2+} 水溶液に 10^{-2} Mol Ni-キレートのクロロホルム溶液を加え、振盪機で5分間振盪後、クロロホルム層を分取し、可視部吸収スペクトルを測定したところ、Pd キレートのスペクトルと一致した。

上記二種の実験の結果をまとめるとTable XXXI のようになる。

Table XXXI



考 察

以上の結果から *Irving, Williams* の安定度序列が「A へ J」の配位子についても適用できることがわかったが、この中Ni, Co キレートについてはFig. 31 にみられるように明瞭な差が認められなかった。Ni, Co キレートの安定度については、オ4節、オ5節に詳述する。*Irving, Williams* の安定度序列が大体において適用できることから、これらの配位子のキレート生成能の強さを比較すると、反応がこの序列の下位の金属にまでおよぶ程配位子のキレート生成能が強いといいうる。すなわちTable XXXIXにおいて明

らかなように、Feとも反応する「H」、および「I」がもっとも強いキレート生成能を有することがわかった。

第3節 みかけの安定度定数

一般にキレートの安定度定数の測定には、滴定による方法、ポーラログラフィーによる方法、分光光度法などが用いられるが、中性の分子内錯塩型のキレートは普通水に難溶であるため、これらの方法を適用するのは困難である。「A～J」の配位子から生成するキレートも中性の分子内錯塩型キレートで水に極めて難溶のため上記の方法で安定度定数を測定することは困難である。しかしこれらのキレートはエタノール：クロロホルム：水（5：4：1）のような含水量の少ない混合溶媒にのみ溶解したので、この混合溶媒を用いてみかけの安定度定数を分光光度法²⁹⁾で測定し得た。

キレートの解離度

キレートの上記溶媒中における吸光度を E_d とし、過剰の試薬を加えてキレートの解離を抑制した状態における吸光度を E_a とすると、解離度 α は次式で求められる。

$$\alpha = \frac{E_a - E_d}{E_a} \quad \text{----- (1)}$$

「A～J」の配位子の可視部吸収は無視し得る程小さいので、各章に記載したキレートの可視部吸収スペクトルを用いて、Pd, Cu, Ni, Co, Fe キレートの解離度を求めた。

Table XXXII (キレート: 5×10^{-5} Mol, 配位子: 1×10^{-3} Mol, PH 5.8)

配位子	α		
	Ni キレート	Co キレート	Fe キレート
[A]	—	—	—
[B]	0.125	—	—
[C]	0.085	0.650	—
[D]	0.310	—	—
[F]	0.028	0.100	0.500
[G]	0.085	—	—
[H]	0.066	0.430	—
[I]	0.044	0.330	—
[J]	0.097	0.710	—

(Pd, Cu キレートはほとんど解離しなかった)

キレートのみかけの安定度定数

キレートを MR_m であらわし、これがある程度解離する時、次式のような平衡が言えられる。



(M: 金属, R^- : 配位子, m: 結合比)

今、安定度定数を K , $[MR_m]$, $[M^{m+}]$, $[R^-]$ をそれぞれ、キレート、金属イオン、配位子の濃度とすると、 K は次式で示される。

$$K = \frac{[MR_m]}{[M^{m+}][R^-]^m} = \frac{C(1-\alpha)}{C\alpha(nC\alpha)^m} = \frac{1-\alpha}{\alpha(nC\alpha)^m} \text{----- (3)}$$

(C: キレートの全濃度, α : 解離度)

Table XXXII に示した解離度 α を用い、(3)式によって各キレートのみかけの安定度定数を計算した。その結果は Table XXXIII に示す通りである。

Table XXXIII みかけの安定度定数: $\log K$

配位子	Ni キレート	Co キレート	Fe キレート
[A]	—	—	—
[B]	10.95	—	—
[C]	11.17	12.12	—
[D]	9.36	—	—
[F]	12.64	15.43	13.37
[G]	11.17	—	—
[H]	11.51	12.69	—
[I]	12.05	13.22	—
[J]	10.99	15.53	—

この結果は含水量の少ない溶媒中でのみかけの安定度定数であるが Table XXXIII にみられるように [F], [I], [C] の安定度が高く、前節に記載した定性的安定度の比較結果を裏づけるものである。

第4節 Ni, Co の 50 % 抽出時の PH 12 よる キレート の 安定 度 の 検 討

第1節において定性的実験から *Irving, Williams* の安定度序列が [A] へ [J] の配位子においてもほぼ確実に適用されることがわかり、また前節に記載したみかけの安定度定数もこれを裏づけるものであることを知ったがなお Ni キレート, Co キレートの順位が判然としなかった。これは Ni, Co 両キレートの安定度に余り差がないことにもよるが、反応完結時において結合比が Ni キレートの場合 1:2, Co キレートの場合 1:3 と違うためであろうと推えられる。そこでさらに Ni, Co キレートの安定度について検討を

加えた。すなわちNi キレート、Co キレートの抽出PH を測定し、そのPH 値からキレートの相対的安定度を求めて、Ni キレート、Co キレートの安定度の比較を行ない、さらに配位子のキレート生成能について検討を行なった。

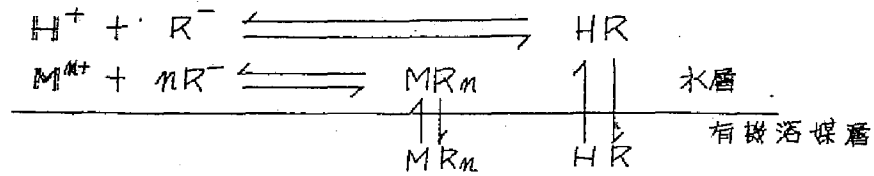
抽出 PH と 安定度 と の 関 係

第3節に記載したように「A～J」のキレートの安定度定数を普通の方法で測定することは、水に難溶のためほとんど不可能である。しかしこのようなキレートを水溶液から沈殿させたり、抽出したりする場合にPHによって影響を受け、一般に低いPH値で沈殿したり、抽出されたりするキレート程安定度が高いといわれ、実際に50%抽出時のPH、沈殿生成開始時のpHを測定し、他の方法では安定度測定が困難なキレートの場合の相対的な安定度の比較が行なわれている。その例として、ジチムン²⁸⁾、オキシシン³⁰⁾、キナルジン酸³¹⁾のキレートの安定度の検討が報告されている。

着者は「A～J」のキレートの場合、その性質から考えて、その安定度を調べるにはこのような抽出法を用いるのが最も適当と考える。

Irving, Williamsらによれば抽出率とpHとキレートの安定度との間にはつぎのような関係があり、同じ抽出率においてpHを比較した場合、低いpHで抽出される程そのキレートの安定度が高く、各キレートの相対的安定度を比較することができる³²⁾。すなわち金属と配位子とが反応して水に難溶で、非極性溶媒に易溶で、結合比 n の分子内錯塩 MR_n が生成する時、水と混合しない有機溶媒中の配子HRが解離して MR^- となり、水溶液中の金属イオン M^{n+} と反応し、キレートが生成して有機溶媒中に抽出され平衡に達した時の、水層および有機溶媒層中のそれぞれの関係はChart 19に示すような状態となる。

chart 19



今、金属イオンの抽出度を E 、キレートの変位定数を K_c とすると、 E と K_c と水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_w$ との間には次式がなりたち。

$$E = K \cdot K_c \frac{[\text{HR}]_o^n}{[\text{H}]_w^n} \quad (1)$$

$[\]_o$ 有機溶媒中の濃度
 $[\]_w$ 水層中の濃度

(K は分配率、配位子の解離定数を含む *constant* である)

配位子を一定過剰量用いて抽出し、抽出度を同じ、例えば50%抽出時の状態においてキレートの変位度を比較する場合、(1)式から、 $[\text{H}]_w$ と K_c との関係式(2)が求められる。

$$\frac{Kc_1}{[\text{H}]_w^n} = \frac{Kc_2}{[\text{H}_2]_w^n} = \frac{Kc_3}{[\text{H}_3]_w^n} = \text{-----} (2)$$

したがって、 pH を測定すれば、その pH 値から相対的な変位度を比較し、キレート生成能を検討することができる。

(2)式がなりたち、同じ条件で pH 測定によりキレートの変位度を比較するに、配位子と金属との結合比がどのキレートにおいても同じでなければならぬ。前記したように、着者の研究Niキレート、Coキレートでは結合比が相違しているため、これらのキレート間の変位度の比較の場合には、この方法を直接用いることはできず、実験結果に差を加える必要がある。

なお、抽出法による変位度の比較の際の抽出曲線から結合比を求めることもできる。すなわち抽出度 E と pH との関係において(1)式より $\log E = n \log [\text{HR}]_o + n \text{pH} + \text{Const}$ ----- (4) が導かれ、配位子を一定過剰量用いて抽出した場合、 $\log E$ と pH との間に勾配 n の直線関係が現れられるので、この勾配を求めることにより、結合比 n を実験的に算出できる。

実験方法および結果

配位子 (20 mg) のクロロホルム溶液 5 cc と Ni^{2+} または Co^{2+} (500 μ) の溶液 (Sørensen 氏緩衝液を使用) 5 cc を共栓つき試験管にとり、振盪機で 5 時間室温で振盪し、キレートを抽出後、水層を分取し、水層側の Ni^{2+} または Co^{2+} を Ni^{2+} は dimethylglyoxime 法³³⁾, Co^{2+} は NH_4CNS 法³⁴⁾ によってそれぞれ比色定量し、各 pH における抽出度を求め、 Ni^{2+} および Co^{2+} の抽出曲線を描き、それより 50% 抽出時 ($\log E=0$) の pH を求めた。以上の実験の結果得られた抽出度は Table XXXIV に、抽出曲線は Fig. 32, Fig. 33 に、50% 抽出時の pH は Table XXXV にそれぞれ示す。

Table XXXIV.

配位子	pH	水層中 Ni (A) μ	CHCl_3 中 Ni (B) μ	抽出度 (B/A)	pH	抽出 Co (A) μ	抽出 Ni (B) μ	抽出度 (B/A)
$[\text{B}]$ $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5-$ $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5-$	8.0	475	25	0.0526				
	8.5	377	123	0.326				
	9.0	153	347	2.27				
$[\text{C}]$ $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5-$ $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5-$	7.5	488	12	0.0246	8.0	482	18	0.0373
	8.0	432	68	0.157	8.5	216	284	1.32
	8.5	315	185	0.587	9.0	17	483	28.4
	9.0	107	393	3.67				
	9.5	46	454	9.87				
$[\text{D}]$ $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5-$ $\text{R}_2=\text{P}(\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	8.0	453	47	0.104				
	8.5	343	157	0.487				
	9.0	156	344	2.21	5.5	493	7	
	9.5	73	427	5.85	6.0	235	265	
$[\text{F}]$ $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5-$	6.0	488	12	0.0246	6.5	488	451	0.0102
	6.5	425	75	0.176	6.0	235	265	1.13
	7.0	255	245	0.961	6.5	49	451	9.20
	7.5	46	454	9.87				
	8.0	4	496	124				

(99)

[H] R=C ₂ H ₅ -	6.5	491	9	0.0183	7.0	478	22	0.0460
	7.0	402	98	0.244	7.5	225	275	0.860
	7.5	151	349	2.31	8.0	7	493	7.04
	8.0	7	493	7.04	8.5			
[I] R=C ₆ H ₅ -	6.5	489	11	0.0225	6.5	495	5	0.0101
	7.0	355	145	0.408	7.0	433	67	0.155
	7.5	145	355	2.45	7.5	45	455	10.1
	8.0	5	495	9.90				
[J] R=C ₆ H ₅ -	7.5	462	38	0.0823	7.5	492	8	0.013
	8.0	398	102	0.256	8.0	457	43	0.0941
	8.5	235	265	1.13	8.5	296	204	1.45
	9.0	48	452	7.42	9.0	5	495	9.90

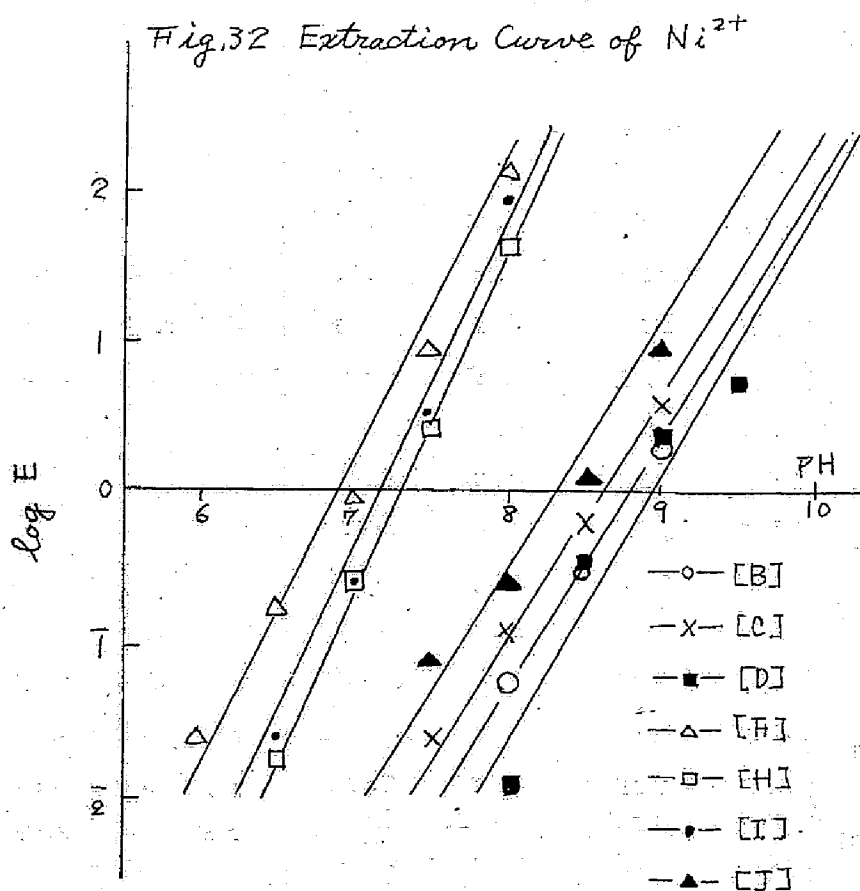
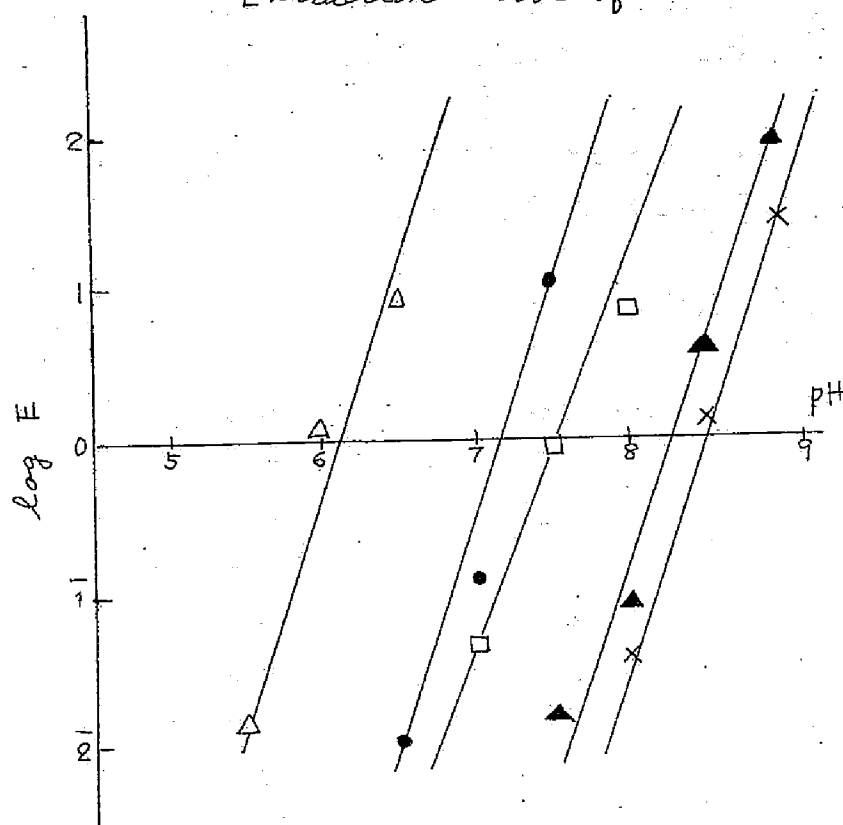


Fig. 33

Extraction Curve of Co^{2+}



— x — [C] — □ — [H]
 — Δ — [F] — ● — [I]
 — ▲ — [J]

Table XXXV

配位子

pH

Ni≠L-ト

Co≠L-ト

Aliphatic mercaptocompd	{	Acid amide (CVI) [D]	8.9	—
		Acid ester (XXXIII) [B]	8.8	—
		Thiolic acid ester (LXXXIX) [C]	8.6	8.5
		Unsat, ester (CXXXVIII) [F]	6.9	6.2

Aromatic mercapto compd	acid amide (CXIII) [G]	8.3	8.3
	acid ester (CXI) [H]	7.3	7.5
	thiolic acid ester (CXIV) [I]	7.2	7.2

なお Fig. 32, Fig. 33 の抽出曲線から (4) 式によって n を求め
るところ次の Table XXXVII のような結果を得た。

Table XXXVII

配位子	n	
	Ni キレート	Co キレート
[B]	1.7	—
[C]	1.6	3.1
[D]	1.8	—
[F]	2.0	3.3
[H]	2.2	2.6
[I]	2.2	3.0
[J]	1.6	2.7

考 察

Table XXXV に示した 50% 抽出時 ($\log E = 0$) の pH 値から
各キレートの相対的安定度を比較し、これを逆に配位子のキレート
生成能の強さの比較に用いると $[F] > [I] > [H] > [J] > [C] >$
 $[B] > [D]$ の順となり、オノ節で推定した結果とほとんど一致する。

Ni キレートと Co キレートの安定度を比較する場合、前記のよ
うに結合比が異なるため、同じ抽出率の pH 値を用いて直接比較する
ことはできない。しかし Fig. 32, Fig. 33 の抽出曲線においては
Ni の曲線と Co の曲線は交差を生じることになり、キレート生成
開始時の pH は Co より Ni の方が低い値であることがわかる。一
方 Co キレートはオノ 3.5.6 章に記載したように反応開始時には $Co(II)$
キレートが生成し、ついで安定な $Co(III)$ キレートへ移行するという

ことを考慮すると、 $n=2$ 、すなわち結合比2の状態ではNiキレートの方がCoキレートより安定度が高いと見えられ、Irving, Williamsの安定度序列に合致する。

結合比についてはTable XXXVI に示すようにNiキレートでは $n=2$ 、Coキレートでは $n=3$ となり、連続変化法によって得た値とよく一致する。

第5節 キレート生成時のpHによる キレートの安定度の検討

金属と配位子の結合比が異なる場合には、第4節に記載したように、抽出法を用いて直接にキレートの安定度を検討することはできない。第4節の右側の部に記載したようにNi, Coキレートの抽出曲線から見て、両キレートは結合比1:2の状態では、Niキレートの方が、安定度が高いと推論し得たが、なおさらにこのことを確認するために両キレートの生成時のpHを測定し、安定度を比較してみた。第3, 5, 6章に記載したようにCoキレートにおいて、生成時に不安定なCo(II)キレートが生成し、それが安定なCo(III)キレートに移行すると見えられ、同様にFeキレートにおいても、第6章に記載したようにFe(II)キレート→Fe(III)キレートの移行があると見えられるので、このことを考慮し、キレート生成時のpHを測定すれば、Pd, Ni, Co, Feキレートの相対的安定度を結合比1:2の同じ条件で比較することができると考えた。すなわちキレート生成時のpH値が低い程そのキレートの安定度が高く、第4節に記載した結果を裏付け、Irving Williamsの安定度序列に合致するかどうかをより確認することができ、したがって配位子のキレート生成能の比較を確実に行ない得ると見え、次のような実験と結果

を行なった。

実・験 方 法 お よ び 結 果

緩衝液 (HCl-KCl, AcOH-AcONa, H_3BO_3 -硼砂 を使用) を用いて各 pH に調整した 10^{-2} Mol 金属イオン溶液、および 10^{-2} Mol 配位子のエタノール溶液を調製し、金属イオン溶液 2 滴と配位子溶液 1 滴とを試験管中で混合し、振盪後呈色反応を観察した。呈色の認められた最低の pH 値は Table XXXVII に示した通りである。

Table XXXVII

配 位 子		* pH				
		Pdキレート	Cuキレート	Niキレート	Coキレート	Feキレート
Aliphatic mercapto-compds	Ketone [A]	1以下	1	—	—	—
	acid ester [B]	"	1	4.2~4.4	—	—
	thiolic acid ester [C]	"	1	3.8~4.0	6.0	—
	acid amide [D]	"	1以下	5.8~6.0	—	—
	unsat. acid ester [F]	"	"	2.2~2.4	3.0	4.5
Aromatic mercapto-compds	Ketone [G]	"	"	3.6~3.8	—	—
	acid ester [H]	"	"	4.0~4.2	4.2	—
	thiolic acid ester [I]	"	"	3.6	4.0~4.2	7.0~7.2
	acid amide [J]	"	"	3.8~4.0	5.8~6.0	—

(配位子としては [A] (I), [B] (XXXIII), [C] (LXXXIX), [D] (CVI), [F] (CXXXVIII), [G] (CX), [H] (CXI), [I] (CXIV), [J] (CXIX) をそれぞれ使用した)

* Cu キレートは文 1 章 4 節に記載したようにキレート生成とともに酸化還元反応をともない Cu(I) キレートであるので、他の金属キレートと生成機構が異なるため安定度をこの方法で他のキレートと同様に比較することはできないが、生成 pH が非常に低く、極めて安定である。

考 察

Table XXXVII に示すようにキレート生成時の pH 値からみれば、各配位子においてキレートの安定度は Pd キレート \geq Cu キレート $>$ Ni キレート $>$ Co キレート $>$ Fe キレートの順となり、文4節に記載した結果とよく一致し、Irving, Williams の安定度序列が [A ~ D] の配位子について適用されることが裏付けられ、従って文4節に記載した配位子のキレート生成能の強さの比較も妥当なものとなった。

第6節 赤外、紫外、可視吸収スペクトルよりのキレートの安定度の検討

本章文1節より文5節までに記載したキレートの安定度の比較、および各配位子のキレート生成能の強さの比較について、その裏付けとして赤外、紫外、可視吸収スペクトルとキレートの安定度との関係を考察した。関戸²⁰⁾はオキシンの金属キレートの安定度とその吸収スペクトルとの関係について次のように報告している。多くの金属オキシネートの吸収スペクトルを測定したところ、すべての場合 $380 m\mu \sim 400 m\mu$ の領域に吸収極大が認められ、Ni キレートについては別に $460 m\mu$ 附近に吸収極大が認められたが、このうち $380 m\mu \sim 400 m\mu$ の極大は金属オキシネートに特異的な極大と見られ、この領域の吸収極大が長波長にあるキレート程安定度が高い。この報告を参考にして [A ~ D] の配位子よめ各キレートについて吸収スペクトルを調査したところ、Ni キレートを例にとれば、どの配位子の Ni キレートにおいても $350 m\mu \sim 400 m\mu$ に

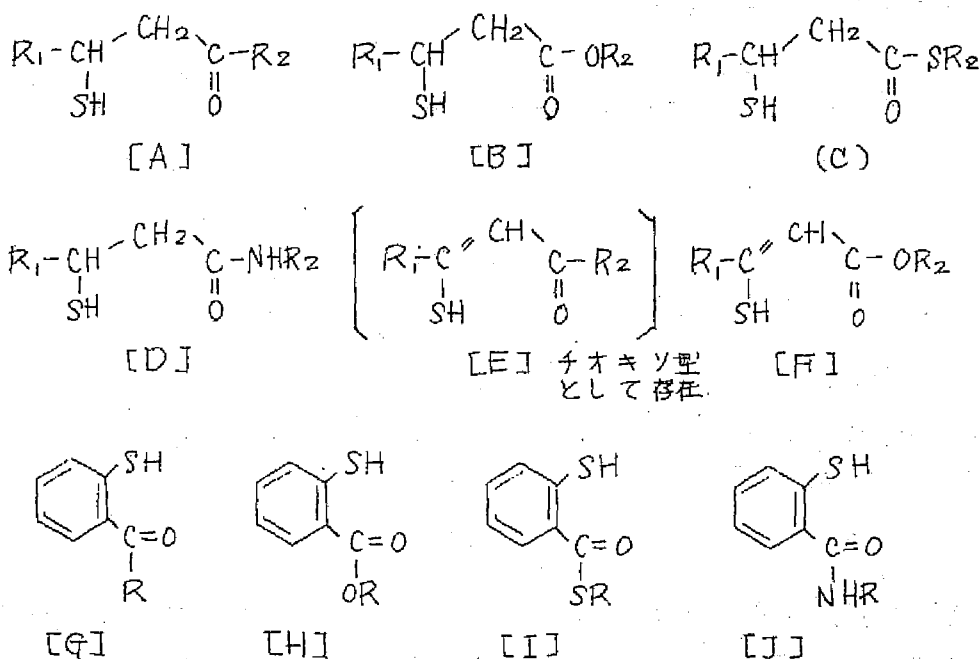
に吸収極大が認められ、また $460\text{ m}\mu$ にも別に極大が認められた。この二つの極大のうち $350\text{ m}\mu \sim 400\text{ m}\mu$ の極大をオキシネートの場合に準じて、この系統のキレートに特異的極大と見れば、その極大波長を比較すれば各キレートの安定度を比較し、かつ配位子のキレート生成能を比較できると考えた。このような考えのもとに各配位子の Ni キレートについてその極大の波長をみると、芳香族メルカプト化合物（文5章記載）[H], [I], [J], と不飽和メルカプト化合物（文6章記載）[F] の場合に吸収極大が長波長（ $380\text{ m}\mu \sim 400\text{ m}\mu$ ）にあり、一方脂肪族メルカプト化合物（文2, 3, 4章記載）[B], [C], [D] の場合は、それに比べて短波長（ $360\text{ m}\mu \sim 370\text{ m}\mu$ ）にあり、このことから [H], [I], [J], [F] のキレートが [B], [C], [D] のキレートより安定であるとい、得る。なおこの Ni キレートにも見られた $460\text{ m}\mu$ にある極大は、*dimethylglyoxime*¹⁹⁾, *oxine*²⁰⁾ の Ni キレートについても報告されており、 Ni キレート特有の吸収極大と考えられる。また赤外吸収スペクトルについてみると、[H], [I], [J], [F] の場合キレート生成に伴ってカルボニル基の吸収が長波長部に移動していることが明らかに認められ、[A], [B], [C], [D] の場合はこのような明らかな移動がみられなかったことも、上記の紫外、可視吸収スペクトルから得られた推論と矛盾しない結果である。

第7章 配位子の構造とキレート生成能との関係

本章文1節より文6節までに種々の角度からキレートの安定度を比較し、その結果から配位子のキレート生成能を論じたが、それらを総合すれば、配位子の構造とキレート生成能との関係として次の

ような結論が導き出される。

chart 20



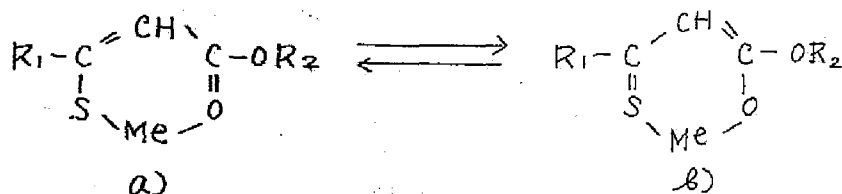
置換基としての R_1, R_2 などは金属との反応の鋭敏度には相当の影響を与えが、キレート安定度にはほとんど影響を与えず、したがって配位子のキレート生成能の強さには余り関係がなかった。

つぎに種々のカルボニル基の種類について比較すると、チオールエステルの場合が最も強く、ついでエステル、アミドには余り差がなく、ケトンが最も弱いことがわかった。

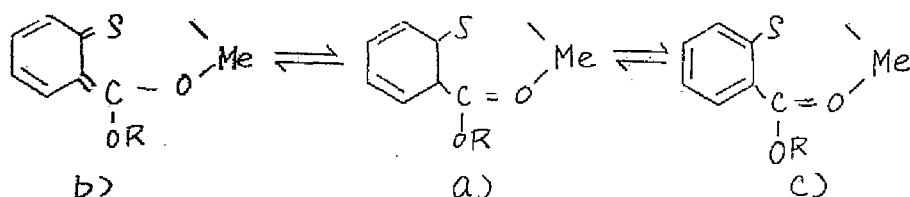
つぎに配位子のキレート生成能には、生成するキレート

環中の共役二重結合の有無が最も重要な要因となることを見出した。第1節より第6節に記載した結果を総合して、キレート環中に共役二重結合を有するキレートと生成する[F], [G], [H], [I], [J]が[A], [B], [C], [D]より強いキレート生成能を有することが明らかとなった。またこの中[F]が、[G], [H], [I], [J]に比べてさらにキレート生成能が強いことがわかった。このことはO-O配位型で

同様に共役二重結合を有するキレートを生成する *acetylacetone*, と *salicylaldehyde* との関係と同様に考えられる。すなわち [H] と [I] とを比較した場合、[H] において次のような共鳴効果によってキレートの安定度が非常に高くなると考えられる。



一方 [H] においては次のような共鳴が考えられ、



c) の構造の寄与が大きくなるため、キレート環中の $-\text{C}=\text{C}-$ の二重結合性が弱くなり、a), b) の共鳴が前者 [F] の場合に比べて弱くなる。このような考察は *acetylacetone*, *salicylaldehyde* の場合にも進められており、結局 [F] が [A-D] の配位子の中では最もキレート生成能が強いということになる。

以上の結論のように [A~D] の配位子の構造とキレート生成能との関係が明らかとなり、この結果は強力なキレート生成能を有する化合物を探索する一つの方角を示すものと考えられる。

本研究において得た結果および知見を以下に列挙する。

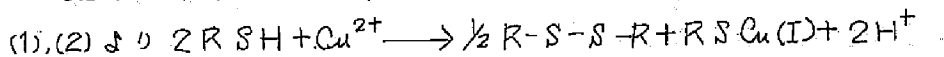
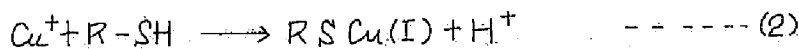
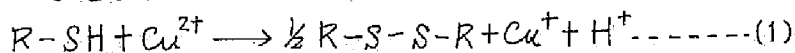
1) メルカプト基とカルボニル基を有する $S-O$ 配位型二座配位子として $[A] \sim [J]$ の 10 系統の化合物を合成したが、このうち $[A] \sim [D]$ の合成法として対応する不能和化合物に加圧下で液体硫化水素を反応し、附加して合成する方法を考案した。またこの際目的物以外に対応する *monosulfide*, *disulfide* が得られる場合があることを認めた。

2) これらの配位子の中 $[E]$ はチオキソ型として存在しキレート生成能がなかったが、他はすべてキレート生成能を有していた。

3) これらの配位子のいずれかと反応する金属は $Cu, Ag, Au, Zn, Co, Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Tl, Pb, Bi, U, Mg, Ca$ であり、ほとんど硫化水素と反応し易い金属に限られている。

4) 一般に Pd, Ni に対して鋭敏に反応し、特に鋭敏で分析試薬として応用される可能性のある化合物を見出した。

5) Cu キレートの結合比は 1 : 1 でその生成機構は次式に従うことを見出した。



6) Ni キレートの結合比は 1 : 2 であった。

7) Co キレートの結合比は 1 : 3 で、最初不安定な結合比 1 : 2

のキレートを生成し、ついで安定な 1:3 キレートに移行するものと推定した。

8) Fe キレートの結合比は 1:3 で、最初不安定な結合比 1:2 のキレートを生じ、ついで安定な 1:3 キレートに移行するものと推定した。

9) 各キレートはすべて S-O 配位であり、それぞれ構造を推定した。

10) Pd, Cu はすべての配位子と反応し、Ni は [B], [C], [D], [F], [G], [H], [I], [J] と反応し、Co は [C], [F], [H], [I], [J] と、Fe は [F], [I] とのみ反応し、配位子の構造の相違に基づく選択性の相違がみられた。

11) Pd, Cu, Ni, Co, Fe のキレートの安定度を定性的に比較し、Irving, Williams の安定度序列が適用されることを認め、その結果より配位子のキレート生成能の強さを推論した。

12) キレートのみかけの安定度定数を測定し、11) の推論を裏付ける結果を得た。

13) 各配位子による Ni, Co のクロロホルムへの 50% 抽出時の pH および各キレート生成時の pH を測定し、キレートの安定度を比較し、Irving, Williams の安定度序列の適用性を確かめ、11) の推論の正しいことを認めた。

14) 各配位子の置換基は反応の鋭敏度には相当の影響を及ぼすが、キレート生成能には余り影響のないことを見出した。

15) 各配位子およびキレートの赤外、紫外、可視吸収スペクトルを比較し、キレートの安定度、配位子のキレート生成能の強さを推論した。

16) [A]~[D]の脂肪族化合物と[G]~[J]の芳香族化合物を比較すると、カルボニル基の種類が同じ場合、後者の方がキレート生成能が強いことを見出した。

17) カルボニル基としてはチオールエステル>エステル≧アミド>ケトンの順にキレート生成能が低下した。

18) キレート反応中に共役二重結合を有する[F]および[G]~[J]が強力なキレート生成能を有することがわかり、共役二重結合の有無がキレート生成能に大きな影響を与えることを見出した。

19) [A]~[J]の中でFが最も強いキレート生成能を有することがわかった。

20) 11)~19)の結果を総合すれば、各配位子のキレート生成能の強さは[F]>[I]>[H],[C],[J],>[B],[D],[G]>[A]のような順序となり、配位子の構造とキレート生成能との関係が明らかとなり、その結果から強力なキレート生成能を有する化合物探索の一つの方向を求め得たと考える。

謝 辞

終りに臨み、本研究に際し、終始御教励を賜った高木誠司先生、および御懇篤な御指導を賜った宇野豊三教授、田中久助教授に深謝する。また種々の有益な御助言を頂いた近田啓幸助教授、広瀬信吾氏に感謝する。なお、実験に協力せられた谷山穂、山内芳美、井上

直え、足立宗俊の諸氏、IRスペクトルの測定ならびに御助言を頂
いた町田勝え輔氏、安中郁子氏、および元素分析を実施せられた京
都大学元素分析センターの諸氏に併せて謝意を表する。...

本研究の内容は下記に公表した。

- (1) Chem. Pharm. Bull. 8, 275 (1960)
Studies on the Sulfur-containing Chelating Agents I.
Syntheses of β -Mercaptoketones and their Copper Chelates (1)
- (2) *ibid.* 8, 280 (1960)
全上 II, 全上 (2)
- (3) *ibid.* 8, 1008 (1960)
全上 III, 全上 (3)
- (4) *ibid.* 8, 1012 (1960)
全上 IV, Structure of Copper Chelate of β -Mercaptoketones.
- (5) *ibid.* 9 66 (1961)
全上 V, Syntheses of β -Mercapto-acid Esters and their Copper and Nickel chelates (1).
- (6) *ibid.* 9, 110 (1961)
全上 VI, 全上 (2)
- (7) *ibid.* 投稿中
全上 VII, Syntheses of β -Mercaptothiolic Acid Esters and their Metal Chelates.
- (8) *ibid.* 投稿中
全上 VIII, Syntheses of α, β -Unsaturated β -Mercapto-acid Esters and their Metal chelates.
- (9) *ibid.* 投稿中
全上 IX, Syntheses of Alkyl or Aryl O-Mercaptophenylketones, Esters of O-Mercaptobenzoic Acid, S-Esters of O-Mercaptothiobenzoic Acid and their Metal Chelates.
- (10) *ibid.* 投稿中
全上 X, Syntheses of Mercapto-acid Amides and their metal chelates.

(11) *ibid* 校稿中

全上Ⅴ, *Relation between Chelating Ability and chemical Structure of Ligand* (1)

(12) *ibid* 校稿中

全上Ⅴ 全上(Z)

実験の部

I) 第1章 実験の部

β -Chloro- β -phenylpropionophenone と Potassium Ethylxanthate との反応

β -chloro- β -phenylpropionophenone 6.1 g を 40 cc dimethylformamide に溶かし、K ethylxanthate 4 g の dimethylformamide 溶液 10 cc を室温で攪拌しつつ滴加し、煮いて 10 時間攪拌後、反応液を 100 cc の水に注加し、 Et_2O で抽出する。この際少量の bis (1,3-diphenyl-3-oxopropyl) disulfide (I') が析出する。 CHCl_3 , EtOH の混液から再結晶する。

mp 156° 無色針状結晶

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ 計算値 C 74.67, H 5.43

実験値 C 74.88, H 5.60

Et_2O 溶液を Na_2SO_4 で乾燥後、 Et_2O 溜去、残渣に 10% NaOH 100 cc を加え、4 時間還流する。冷後 Et_2O 抽出し、乾燥、 Et_2O 溜去し、mp 55° の無色針状結晶 4.0 g を得た。 α -benzylidene-acetophenone の標品と混融の結果、融点降下を認めず、同一物質であることを確認した。氷層を HCl 酸性にすれば、少量の S の析出および H_2S の発生が認められた。

β -Chloro- β -phenylpropionophenone と Thiourea との反応

β -chloro- β -phenylpropionophenone 6.1 g, thiourea 1.8 g を 100 cc EtOH に溶解し、12 時間加熱、還流後 10% NaOH 20 cc を加え、さらに 4 時間還流する。減圧で EtOH 溜去後、反応液に水 100 cc を加え Et_2O 抽出、 Na_2SO_4 で乾燥、 Et_2O 溜去し mp 55° の無色針状結晶 5 g を得た。

α -benzylideneacetophenone の標品と混融の結果，融点降下を認めず，同一物質であることを確認した。水層を HCl 酸性にすれば，少量の S の析出および H_2S の発生が認められた。

β -Mercapto- β -phenylpropionophenone (I), Bis(1,3-diphenyl-3-oxopropyl) Disulfide (I')

i) Fromm's method⁷⁾

α -benzylideneacetophenone 7g の無水 EtOH 溶液 100 cc に乾燥 H_2S を氷冷下，攪拌しつつ通ず。 H_2S 飽和後，50% KOH 溶液 0.5 cc を加え，さらに 2 時間 H_2S を通ず。(I) が析出，析取し，EtOH から再結晶する。mp $102 \sim 103^\circ$ ，無色板状結晶，収量 7g，文献の結果と一致した。

ii) New method

α -benzylideneacetophenone 10g, triethylamine 1g, 乾燥 Et_2O 60 cc, を加圧瓶中で混合し，ドライアイス- Me_2CO で $-70 \sim -80^\circ$ に冷却し，乾燥 H_2S を通じて液化し，15~16 cc の H_2S が通じられた後，密封し，2 時間放置後 $40 \sim 50^\circ$ を 2 時間加温する。(I') が析出，析取し $CHCl_3$ から再結晶する。mp 156.5° ，無色針状結晶，収量 1g。

$C_{30}H_{26}O_2S_2$ 計算値 C 74.67, H 5.43, S 13.21, 分子量 482

実験値 C 74.31, H 5.65, S 13.58, 分子量 477

溶液を希 HCl, 水で洗滌後， Na_2SO_4 で乾燥， Et_2O 溜去，残渣 (I) を EtOH から再結晶する。mp 101° ，無色板状結晶，収量 9.5g, $R_{\text{Kainboldt Test}}$, 赤色。

$C_{15}H_{14}OS$ 計算値 C 74.36, H 5.83

実験値 C 74.10, H 5.91

α -Methyl- β -mercapto- β -phenylpropionophenone (II)

α -methyl- α -benzylideneacetophenone 11.5g, triethylamine 3g を乾燥 Et_2O 50 cc に溶解し， H_2S 10 cc を上記のよう

に加え、加圧下 $40\sim 50^\circ$ で 6 時間加温、反応液を希 HCl、水で洗滌、 Na_2SO_4 で乾燥し、 Et_2O 溜去後、残渣を減圧蒸溜して bp 180° の (II) を得る。収量 11 g, (II) は放置すれば固化する。mp $29\sim 30^\circ$, Rheinboldt test, 赤色

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 74.98, H 6.29

実験値 C 74.80, H 6.24

α, β -Diphenyl- β -mercaptopropiophenone (III)

α -phenyl- α -benzylidene acetophenone 3 g, triethylamine 0.5 g を乾燥 Et_2O 50 cc に溶解し、 H_2S 7 cc を上記のように加え、加圧下 $40\sim 60^\circ$ で 2 時間加温、放冷後、析出した S を浮取し、母液を希 HCl、水で洗滌、 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒溜去、残渣 (III) を CHCl_3 , EtOH の混液から再結晶をくりかえす。mp 126° , 無色板状結晶、収量 0.5 g, Rheinboldt test, 橙赤色

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 79.22, H 5.70

実験値 C 79.40, H 5.76

β -Mercapto- β -(p-methoxyphenyl) propiophenone (IV),

Bis(1-p-methoxyphenyl-3-phenyl-3-oxopropyl) Disulfide (IV')

α -p-methoxybenzylideneacetophenone 3 g, triethylamine 3 g を乾燥 Et_2O 120 cc に溶解し、 H_2S 10 cc を上記のように加え、加圧下 50° で 4 時間加温、(IV') が析出、浮取し、 CHCl_3 から再結晶する。mp $125\sim 126^\circ$, 無色針状結晶、収量 0.5 g,

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_2$ 計算値 C 70.83, H 5.57, 分子量 542

実験値 C 70.25, H 5.39, 分子量 521

母液を希 HCl、水で洗滌、 Na_2SO_4 で乾燥後、 Et_2O 溜去、残渣 (IV) を EtOH から再結晶する。mp $59\sim 60^\circ$, 無色板状結晶、収量 0.5 g, Rheinboldt test, 赤色

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 70.57, H 5.92

C 70.53, H 6.04

α -m-Methylbenzylideneacetophenone

m-tolualdehyde 5g, acetophenone 5g を EtOH 20cc に溶解し、釜湯で撈拌しつつ 10% NaOH 2cc を滴下し、続いて 50 時間時々撈拌しつつ放置する。結晶が析出、濾取、EtOH から再結晶する。mp. 62~62.5°, 淡黄色針状結晶, 収量 4g.

C₁₆H₁₄O. 計算値 C 86.45, H 6.35

実験値 C 86.31, H 6.17.

β -Mercapto- β -(m-tolyl) propiophenone (V)

α -m-methylbenzylideneacetophenone 2g, triethylamine 2g を乾燥 Et₂O 100cc に溶解し、H₂S 12cc を上記のように加え、20 時間放置後、加圧下 40~50° で 7 時間加温、反応液を希 HCl, 水で洗滌後、Na₂SO₄ で乾燥し、Et₂O 滲去、残渣 (V) を EtOH から再結晶する。mp. 73°, 無色板状結晶, 収量 2.0g, Rheinboldt test, 赤色

C₁₆H₁₆O₂S 計算値 C 74.98, H, 6.29, S 12.50

実験値 C 75.27, H, 6.31, S 12.51.

β -Mercapto- β -(p-chlorophenyl) propiophenone (VI), Bis-(1-p-chlorophenyl-3-phenyl-3-oxopropyl) Sulfide (VI'), Bis-(1-p-chlorophenyl-3-phenyl-3-oxopropyl) Disulfide (VI'')

i) α -p-chlorobenzylideneacetophenone 3g, triethylamine 1g を乾燥 Et₂O 60cc に溶解し、H₂S 15cc を上記のように加え、15 時間放置後、加圧下 50° で 4 時間加温、(VI'') の結晶が析出、濾取し、CHCl₃ から再結晶する。mp 197°, 無色針状結晶、収量 1g

C₃₀H₂₄O₂Cl₂S₂ 計算値 C 65.34, H, 4.36, O 5.81 分子量 551

実験値 C 65.08, H 4.64, O 5.83 分子量 542

濾液を同様に処理し、残渣を稀 EtOH で抽出し、EtOH 滲去、残渣物 (VI) を少量の EtOH から再結晶をくりかえす。mp 68°, 無色板

針状結晶，収量 0.2 g Rheinboldt test 赤色

$C_{15}H_{13}OClS$ 計算値 C 65.10, H 4.70, O 5.79

実験値 C 65.29, H 5.00, O 5.67

ii) α -p-chlorobenzylideneacetophenone 5 g, triethylamine 1 g を無水 $CHCl_3$ 40 cc, 乾燥 Et_2O 60 cc に溶解し、

H_2S 10 cc を上記のように加え、加圧下、 40° で 4 時間加温後、溶媒を蒸去し、残渣に Et_2O を加える。(VI'), (VI'') の混合物が析出、ろ取り、少量の (VI') を熱 $EtOH$ で抽出し、 $EtOH$ 蒸去、同じ溶媒で再結晶をくりかえす。mp $98 \sim 99^\circ$, 無色針状結晶。

$C_{30}H_{24}O_2Cl_2S$ 計算値 C 69.37, H 4.66

実験値 C 69.26, H 4.94

(VI'') は熱 $EtOH$ 難溶の結晶として (VI') と分離した。mp 197° 収量 3 g

β -Mercapto- β -phenyl-p-chloropropiophenone (VII),
Bis-(1-phenyl-3-p-chlorophenyl-3-oxopropyl) Sulfide
(VII'), Bis-(1-phenyl-3-p-chlorophenyl-3-oxopropyl)
Disulfide (VII'')

i) α -benzylidene-p-chloroacetophenone 4 g, triethylamine 1 g を乾燥 Et_2O に溶解し、 H_2S 14 cc を上記のように加え、加圧下 4 時間 40° に加温し、4 日間室温に放置する。(VII') が析出、ろ取り、 $CHCl_3$ から再結晶する。mp 160° , 無色針状結晶、収量 3 g,

$C_{30}H_{24}O_2Cl_2S_2$ 計算値 C 65.34, H 4.36, O 5.81, 分子量 551

実験値 C 65.16, H 4.58, O 5.67, 分子量 536

溶液を希 HCl , 水で洗浄、 Na_2SO_4 で乾燥、 Et_2O 蒸去し、残渣 (VII) を熱 $EtOH$ で抽出、 $EtOH$ 蒸去、少量の (VII) を得る。mp 81° , 無色板状結晶, Rheinboldt test 赤色、微量のため、確認し得ず。

ii) α -benzylidene-p-chloroacetophenone 2 g, triethylamine 1 g を無水 $CHCl_3$ 60 cc に溶解し、 H_2S 10 cc を上記のように加え、

(117)

加圧下 40° で 8 時間加温。反応液を同様に処理し、 CHCl_3 溜去、ア
 ヌ状残渣に Et_2O を加える。(VII') が結晶として析出、濾取。
 CHCl_3 から再結晶する。mp 160° 、収量、0.5 g、 Et_2O 溶液を
 Na_2SO_4 で乾燥後、 Et_2O 溜去、残渣を減圧蒸溜し、(VII') を得る。
 bp 191° 、黄橙色油、収量 0.5 g、放置すれば固化する。mp 30°
 $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ 計算値、C 69.37、H 4.66

実験値、C 69.19、H 4.83

β -Mercapto- β -phenyl-p-methoxypropiophenone (VIII),
Bis-(1-phenyl-3-p-methoxyphenyl-3-oxopropyl)
Disulfide (VIII').

i) α -benzylidene-p-methoxyacetophenone 3 g, triethyl-
 amine 1 g を無水 EtOH 50 cc に加え、 H_2S 10 cc を上記のように
 加える。加圧下 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}$ で 4 時間加温、(VIII') が析出、濾取し、
 CHCl_3 から再結晶する。mp $167\sim 168^{\circ}$ 、無色針状結晶、収量 3 g、

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ 計算値 C 70.83、H 5.57、分子量 542

実験値 C 70.55、H 5.66、分子量 529.

溶液から溶媒を溜去し、残渣をみとめない。

ii) α -benzylidene-p-methoxyacetophenone 5 g, tri-
 ethylamine 1 g を無水 CHCl_3 50 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を上記
 のように加え、加圧下 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ で 3 時間加温後、溶媒溜去する。ア
 ヌ状残渣に Et_2O を加える。(VIII') が析出、濾取し、 CHCl_3 から再結
 晶する。mp 167° 、収量 4 g.

Et_2O 溶液を希 HCl 、水で洗淨、 Na_2SO_4 で乾燥、 Et_2O 溜去。
 油状残渣を蒸 EtOH で抽出、溶媒溜去し、残渣 (VIII') を少量の EtOH
 からくりがえし再結晶する。mp 87° 、無色板状結晶、収量 0.1 g
 Rheinboldt test, 赤色

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 70.57、H 5.92

実験値 C 70.87、H 6.18

Bis(1-p-nitrophenyl-3-phenyl-3-oxopropyl)

Sulfide (IX')

α -p-nitrobenzylideneacetophenone 4 g, triethylamine 0.1 g を乾燥 toluene 100 cc に加え、 H_2S 12 cc を上記のように加える。加圧下 80° で 5 時間加熱後、続いて 2 日間室温に放置する。反応液から (IX') 析出、ろ取し、 $CHCl_3$, $EtOH$ の混液から再結晶する。mp 158° , 無色針状結晶, 収量 1 g,

$C_{30}H_{24}O_6N_2S$ 計算値 C 66.66, H 4.48, N 5.18

実験値 C 66.44, H 4.59, N 5.16

α -1-Naphthylideneacetophenone

1-naphthaldehyde 5 g, acetophenone 4 g を $EtOH$ 50 cc に溶解し、撹拌しつつ 10% $NaOH$ 4 cc を滴加する。黄色針状結晶が析出する。ろ取し、 $EtOH$ から再結晶する。mp $69\sim70^\circ$, 収量 9 g。

$C_{19}H_{14}O$ 計算値 C 88.34, H 5.46

実験値 C 88.47, H 5.67

β -Mercapto- β -(1-naphthyl) propiophenone (X)

α -1-naphthylideneacetophenone 3 g, を乾燥 Et_2O 100 cc に溶解し、piperidine を 3 滴加え、 H_2S 13 cc を上記のように加える。加圧下 $40\sim50^\circ$ で 2 時間加熱後、反応液を希 HCl , 水で洗滌後、 Na_2SO_4 で乾燥し、 Et_2O 蒸去、油状残渣を熱 $EtOH$ で抽出し、溶媒溜去、残渣 (X) を少量の $EtOH$ からくりかえして再結晶する。mp $92\sim93^\circ$, 無色板状結晶, 収量 0.1 g Rheinboldt test, 橙赤色。

$C_{19}H_{16}OS$ 計算値 C 78.06, H 5.52

実験値 C 78.15, H 5.75

β -Mercapto- β -(2-thienyl) propiophenone (XI)

3-(2-thienyl)acrylophenone 2.5 g, triethylamine 1 g を乾燥 Et₂O 50cc に溶解し、H₂S 10cc を上記のように加え、加圧下 1 時間放置後、40° で 3 時間加熱し、さらに 10 時間室温で放置する。反応液を希 HCl, 水で洗滌, Na₂SO₄ 乾燥後、Et₂O 溜去し、黄色アメ状残渣を熱 50% EtOH で抽出、溶媒溜去、残渣

(XI) を同じ溶媒から再結晶する。mp 55~55.5°, 無色板状結晶、収量 0.5 g, Rheinboldt test: 赤色

C₁₃H₁₂O S₂ 計算値 C 62.90 H 4.83

実験値 C 63.18 H 5.10

1-(2-Thienyl)-3-mercapto-3-phenyl-1-propanone
(XII), Bis[1-phenyl-3-(2-thienyl)-3-oxopropyl] Sulfide
(XII'), Bis-[1-phenyl-3-(2-thienyl)-3-oxopropyl]
Disulfide (XII'')

1-(2-thienyl)-3-phenyl-2-propen-1-one 5g, triethylamine 2g を乾燥 Et₂O 80cc に溶解し、H₂S 14cc を上記のように加え、加圧下に 10 時間放置後、40~50° に 3 時間加熱、さらに室温に 4 日間放置する。(XII') (XII'') の混合物が析出、析取し、CHCl₃, EtOH の混合溶液から分別再結晶する。(XII') は最後 EtOH から再結晶する。mp 136°, 無色針状結晶、収量 1 g

C₂₆H₂₂O₂S₃ 計算値, C 67.52, H 4.80, S 20.77.

実験値, C 67.39, H 5.06, S 20.59.

(XII'') は極めて少量得られ、CHCl₃, EtOH の混合溶媒から再結晶する。mp 125°, 無色針状結晶

C₂₆H₂₂O₂S₄ 計算値 C 63.15, H 4.49, 分子量 494

実験値 C 63.09, H 4.46, 分子量 521

溶液を希 HCl, 水で洗滌、Na₂SO₄ 乾燥し、Et₂O 溜去、アメ状残渣を熱 EtOH で抽出し、溶媒溜去、残渣 (XII) を 50% EtOH で再結晶する。mp 47°, 無色板状結晶、収量 1 g, Rheinboldt test 橙赤色。

$C_{13}H_{12}OS_2$ 計算値 C 62.90, H 4.87, S 25.81

実験値 C 62.86, H 5.15, S 26.12.

1,3-Di-2-thienyl-3-mercapto-1-propanone (XIII), Bis-
(1,3-di-2-thienyl-3-oxopropyl) Sulfide (XIII')

1,3-di-2-thienyl-2-propen-1-one 5 g, triethylamine 1 g を乾燥 Et_2O 100 cc に溶解し、 H_2S 10 cc を上記のように加え、加圧下に 1 週間室温に放置する。(XIII') の結晶析出、濾取し、 $CHCl_3$, $EtOH$ の混液から再結晶する。mp 144° , 無色針状結晶, 収量 2 g.

$C_{22}H_{18}O_2S_5$ 計算値 C 55.70, H 3.80, S 33.76

実験値 C 55.53, H 3.97, S 33.61

溶液を上記と同様に処理し、ア×状残渣を約 50% $EtOH$ で抽出、放冷後、僅かの (XIII) を得る。mp 102° , 無色板状結晶, Rheinboldt test, 赤色

β -Mercapto- β -(2-furyl) propiophenone (XIV), Bis-
1-(2-furyl)-3-phenyl-3-oxopropyl I Sulfide (XIV')

3-(2-furyl) acrylophenone 10 g, triethylamine 2 g を乾燥 Et_2O 100 cc に溶解し、 H_2S 13 cc を上記のように加え、加圧下 $40\sim50^\circ$ で 3 時間加熱後、さらに 2 日間室温に放置する。(XIV') が析出、濾取し、 $CHCl_3$, $EtOH$ の混液から再結晶する。mp 127° , 無色針状結晶, 収量 2 g.

$C_{26}H_{22}O_4S$ 計算値 C 72.54, H 5.15

実験値 C 72.43, H 5.29

溶液を上記と同様に処理し、油状残渣 (XIV) を減圧蒸溜する。bp $160\sim163^\circ$, 淡黄色油, (XIV) を放置すれば、数日中に固化し, petr. ether から再結晶する。mp 45° , 収量 4 g, Rheinboldt test, 赤色.

$C_{13}H_{12}O_2S$ 計算値 C 67.23, H 5.21

実験値, C 67.60, H 5.47

1-(2-Furyl)-3-mercapto-3-phenylpropanone (XV)

1-(2-furyl)-3-phenyl-2-propen-1-one 2 g, triethylamine 1 g を、乾燥 Et₂O 70 cc に溶解し、H₂S 10 cc を上記のように加え、加圧下 12 3 日間室温に放置する。mp 152° の針状結晶が微量析出する。濾取し、濾液を上記と同様に処理し、残渣 (XV) を petr. ether から再結晶する。mp 53°, 無色針状結晶、収量 1.5 g, Rheinboldt test, 赤色。

C₁₃H₁₂O₂S 計算値 C 67.23, H 5.21, S 13.79

実験値 C 67.42, H 5.41, S 13.72

mp 152° の物質は微量のため、精査し得ず。

Bis(1,3-di-2-furyl-3-oxopropyl) Sulfide (XVI'), Bis(1,3-di-2-furyl-3-oxopropyl) Disulfide (XVI'')

i) 1,3-di-2-furyl-2-propen-1-one 5 g, triethylamine 2 g を無水 EtOH 60 cc に溶解し、H₂S 15 cc を上記のように加え、加圧下 70~80° で 5 時間加熱し、続いて 2 日間放置する。(XVI') が析出、濾取し、CHCl₃, EtOH の混液から再結晶する。

mp 122°, 無色針状結晶、収量 4.5 g.

C₂₂H₁₈O₆S 計算値 C 64.39, H 4.42, S 8.08

実験値 C 64.24, H 4.67, S 7.51

濾液より溶媒溜去し、Et₂O を加え、希 HCl, 水で洗淨, Na₂SO₄ 乾燥後 Et₂O 溜去し、残渣を C₆H₆ に溶解し、Al₂O₃ カラムを通す。1,3-di-2-furyl-2-propen-1-one 0.4 g 回収する。

ii) 1,3-di-2-furyl-2-propen-1-one 5 g, triethylamine 2 g を CHCl₃, Et₂O (1:1) 60 cc の混液に溶解し、H₂S を上記のように加え、加圧下 40~50° に 5 時間加熱、反応液から溶媒溜去、残留物に Et₂O を加える。(XVI'') が析出、濾取し、CHCl₃ から再結晶する。mp 142°, 無色針状結晶、収量 4 g.

$C_{22}H_{18}O_6S_2$ 計算値, C 59.73, H 4.10 分子量 442

実験値, C 60.22, H 4.32 分子量 428

溶液より *Rheinboldt Test* に赤色の結晶が少量析出した。

4-(Z-Pyridyl)-3-buten-2-one

Z-pyridinealdehyde 8 g, Me_2CO 15 cc, $IN KOH$ 15 cc を混じ、12 時間氷冷して攪拌し、続いて室温に 1 週間放置する。溶液を注ぎ、萃取、 $CHCl_3$ に溶解し、 Al_2O_3 カラムを通す。溶媒溜去、残物を $EtOH$, Et_2O の混合液から再結晶する。

mp 55° , 淡黄色針状結晶, 収量 4 g

C_9H_7ON 計算値 C 73.45, H 6.10

実験値 C 72.89, H 6.40

1-Phenyl-3-(2-quinolyl)-2-propen-1-one

2-quinolinealdehyde 3.5 g, *acetophenone* 2.7 g を $MeOH$ 60 cc に溶解し、攪拌、氷冷しつつ 50% KOH 1 cc を滴加する。続いて 5 時間氷冷下で攪拌をし、室温で 1 夜放置する。結晶析出、濾取し、 $EtOH$ から再結晶する。mp 116.5° , 淡黄色針状結晶, 収量 5 g。

$C_{18}H_{13}ON$ 計算値 C 83.37, H 5.05, N 5.40

実験値 C 83.11, H 5.30, N 5.38

p-Methoxyphenylmethanethiol

p-methoxybenzyl chloride 17 g, *thiourea* 8.3 g を $EtOH$ 40 cc に加え、5 時間加熱還流後、10% $NaOH$ 60 cc を反応液に加え、2 時間加熱を続ける。放冷後、反応液に希 H_2SO_4 を加え酸性とし、析出した油を $EtOH$ で抽出、水洗、 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒溜去し、残渣を減圧蒸留する。bp $23-126 \sim 128^\circ$, 無色油状物質, 収量 12 g。

$C_8H_{10}OS$ 計算値 C 62.32, H 6.54

実験値 C 62.53 H 6.73.

β -(p-Nitrophenyl)- β -(p-methoxybenzylthio) propiophenone

α -p-nitrobenzylideneacetophenone 2 g, p-methoxyphenylmethanethiol 1 cc と toluene 50 cc に溶解し、piperidine を漸加え、水浴上加温し、4日間放置する。結晶が析出、析取し、EtOH から再結晶する。

mp 101°. 無色針状結晶。収量 2 g.

C₂₃H₂₁O₄NS 計算値 C 67.80, H 5.20

実験値 C 67.51, H 5.37.

β -Mercaptoketone より H₂O₂ を用いて Disulfide の合成

β -Mercaptoketone 0.1 g を EtOH 20 cc に溶解し、振盪しつつ 10% H₂O₂ 3 cc を滴加する。時々振盪しつつ、室温で5時間放置する。溶媒溜去し、残渣 (Disulfide) を CHCl₃ から再結晶する。定量的な収量で対応する Disulfide を得る。合成した Disulfide はつぎの化合物である。

Bis (1,3-diphenyl-3-oxopropyl) Disulfide

Bis (1-p-chlorophenyl-3-phenyl-3-oxopropyl) Disulfide

Bis (1-phenyl-3-p-chlorophenyl-3-oxopropyl) Disulfide

Bis (1-phenyl-3-p-methoxyphenyl-3-oxopropyl) Disulfide

以上4物質は前記のように合成した標品と混融しても融点降下を認めず、また融点、赤外吸収スペクトルも一致した。

Bis (1,3-diphenyl-2-methyl-3-oxopropyl) Disulfide (II')

mp 89~90°, 無色針状結晶。

C₃₂H₃₀O₂S₂ 計算値 C 75.27, H 5.92, 分子量 510

実験値 C 75.03, H 5.98, 分子量 496

Bis (1-m-tolyl-3-phenyl-3-oxopropyl) Disulfide (V')

mp 124°, 無色針状結晶。

$C_{32}H_{30}O_2S_2$ 計算値 C 75.27, H 5.92, 分子量 510

実験値 C 75.44, H 5.97, 分子量 485

Bis (1-(2-furyl)-3-phenyl-3-oxopropyl) Disulfide (XV')

mp 150°. 無色針状結晶

$C_{26}H_{22}O_4S_2$ 計算値 C 67.52, H 4.80, 分子量 462

実験値 C 67.33, H 4.67, 分子量 421









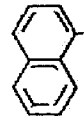











Cu キレート の 合成

β -mercaptoketone の EtOH 溶液と等モルの $Cu(NO_3)_2$ または $Cu(OAc)_2$ 水溶液を混じ、水浴上数分間加熱、蒸発する。橙黄色の粘稠な油状物質 (Cu キレート) が底部に遊離する。溶液を傾斜して分離し、溶媒溜去、残渣を $CHCl_3$ から再結晶し、少量の対応する *disulfide* を得る。前記のように合成した *disulfide* 類と混融試験を行ってそれぞれ確認。

Cu キレートは空気に放置すると固化する。水洗し、 $CHCl_3$ -EtOH で再洗脱をくりかえして精製する。黄橙色結晶性粉末、収率 40~50% mp および元素分析値は Table XXXVIII に示す。

Table XXXVIII.

			計算値			実験値						
				H	Cu		C	H	Cu			
(XVII)	R_1	R_2R_3	分子量	分子式								
(XVII)		H		111	$C_{15}H_{13}OSCu$	59.12	4.24	20.86	58.77	4.45	20.23	
(XVIII)		CH_3		68-70	$C_{16}H_{15}OSCu$	60.47	4.41	20.00	60.16	4.66	20.09	
(XIX)				135	$C_{21}H_{17}OSCu$	66.40	4.46	16.58	66.94	4.69	16.55	
(XX)	CH_3		H		116	$C_{16}H_{15}O_2SCu$	57.38	4.48	19.08	57.44	4.43	19.08

(XXI)		H		90~91	$C_{16}H_{15}OSCu$	60.47	4.41	20.00	60.65	4.67	19.78
(XXII)		H		120	$C_{15}H_{12}OOSCu$	53.10	3.54	18.73	52.92	3.56	18.32
(XXIII)		H		115	$C_{15}H_{13}OSCu$	59.12	4.24	20.86	59.53	4.37	20.71
(XXIV)		H		128	$C_{16}H_{15}O_2SCu$	57.38	4.48	19.08	56.93	4.76	19.07
(XXV)		H		116~117	$C_{19}H_{15}OSCu$	64.32	4.23	17.91	64.28	4.33	17.97
(XXVI)		H		78~79	$C_{13}H_{11}O_2SCu$	50.24	3.54	20.45	50.36	3.82	21.05
(XXVII)		H		115	$C_{13}H_{11}O_2S_2Cu$	50.24	3.54	20.45	49.64	3.70	20.81
(XXVIII)		H		112	$C_{11}H_9OS_3Cu$	41.71	2.84	20.06	41.88	3.02	19.83
(XXIX)		H		100~102	$C_{13}H_{11}O_2SCu$	52.97	3.76	21.57	52.74	3.91	22.02
(XXX)		H		142~143	$C_{13}H_{11}O_2SCu$	52.97	3.76	21.57	51.60	3.71	22.45

II) 第 2 章 実 験 の 部

β -Mercaptohydrocinnamic acid (XXXI)

ethyl cinnamate 20 g, triethylamine 10 g, 無水 $CHCl_3$ 100 cc を加圧瓶中で混合し、ドライアイス- Me_2CO で $-70 \sim -80^\circ$ に冷却し、乾燥 H_2S ガスを通じて反応し、15~20 cc の H_2S が通じらね後密封し、12 時間室温に放置後、40~50° で 5 時間加熱、つづいて室温に 1 週間放置する。反応液から過剰の H_2S を除いて後、希 HCl , 水で洗淨、5% $NaOH$ で $CHCl_3$ 層が *Reinboldt test* を示さなくなるまで抽出する。水層を HCl 酸化とし、析出し

に結晶 (XXXI) を析出し、水から再結晶する。mp 109°, 無色針状結晶, 収量 1.6 g, Rheinboldt Test 赤色。

$C_9H_{10}O_2S$ 計算値 C 59.33, H 5.53

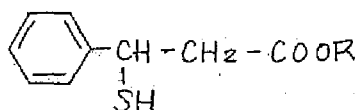
実験値 C 59.69, H 5.69.

$CHCl_3$ 層から ethyl cinnamate 3 g を回収。

(XXXI) のエステル化, (XXXII) ~ (XXXVII) の合成

(XXXI) 3 g を対応する無水アルコールに溶解し、乾燥 HCl ガスと氷冷しつつ通ず。HCl 飽和後、反応液を氷浴上 50~60° で 1~2 時間加熱、アルコールを減圧で溜去し、残渣を Et_2O に溶解し、水で充分洗滌、 Na_2SO_4 で乾燥後、 Et_2O 溜去、残渣をくりかえし減圧蒸留して精製する。無色油状物質、収量 1.5 ~ 2 g, Rheinboldt Test 深赤色、bp および元素分析値は Table XXXIX に示すとおりである。

Table XXXIX



R	bp (°mmHg)	分子式	計算値			実験値		
			C	H	S	C	H	S
(XXXII) CH_3	124/8	$C_{10}H_{12}O_2S$	61.21	6.17	16.31	61.41	6.21	16.04
(XXXIII) C_2H_5	157/16	$C_{11}H_{14}O_2S$	62.84	6.71	15.22	63.05	6.94	15.17
(XXXIV) C_3H_7	130~132/3	$C_{12}H_{16}O_2S$	64.27	7.19	14.27	64.77	7.34	14.20
(XXXV) $i\text{-}C_4H_9$	138/6	$C_{12}H_{16}O_2S$	64.27	7.19	14.27	64.11	7.17	14.35
(XXXVI) C_4H_9	149~150/5	$C_{13}H_{18}O_2S$	65.53	7.61	13.43	65.68	7.75	13.21
(XXXVII) $i\text{-}C_5H_{11}$	155/5	$C_{14}H_{20}O_2S$	66.64	7.99	12.69	66.96	8.27	12.58

Phenyl β -Mercaptohydrocinnamate (XXXVIII), Diphenyl
3,3'-Thiobis (3-phenylpropionate) (XXXVIII')

phenyl cinnamate 5 g, *triethylamine* 2 g を無水 CHCl_3 15 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を上記のように加え、加圧下に室温に 10 日間放置する。反応液を希 HCl 、水で洗淨、 Na_2SO_4 で乾燥後、蒸餾除去、残渣物を分溜する。少量の *phenol* を初溜として得た後 (*XXXVII*) 2 g が得られ、再蒸溜して精製する。bp 146~150°, *Rheinboldt test* 赤色、無色油状物質。

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 69.75, H 5.46, S 12.39.

実験値 C 69.68, H 5.59, S 12.35.

(*XXXVIII'*) が後溜として得られた。bp 160~165°, 収量 0.5 g, 無色油状物質、(*XXXVIII'*) は放置すれば固化する。mp 60°

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$ 計算値 C 74.67, H 5.43

実験値 C 74.48 H 5.59.

tert.-Butyl Cinnamate に H_2S の附加反応

tert.-*butyl cinnamate* 18 g, *triethylamine* 5 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を上記のように加え、1 週間加圧下室温に放置後、反応液を上記と同様に処理し、残渣物を分溜する。bp 110~114° の無色油状物質が 8 g 得られる。

Rheinboldt test 赤色。

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 65.53, H 7.61, S 13.43

実験値 C 68.24, H 7.63, S 9.51.

元素分析値は *tert.*-*butyl* β -*mercaptohydrocinnamate* (*XXXIX*) の理論値に一致しないが、後記のように Cu , Ni キレートを生ずる。

β -Mercapto-*p*-chlorohydrocinnamic Acid (XL)

ethyl p-chlorocinnamate 20 g, *triethylamine* 8 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 20 cc を上記のように加え、10 日間、加圧下室温に放置、40~50° に 3 時間加熱後、過剰の H_2S を抜き、反応液を希 HCl 、水で洗淨、10% NaOH の CHCl_3 層が

Rheinboldt test を示さなくなるまで抽出する。水層を HCl 酸性にし、析出した結晶 (XL) を取り出し、くりかえして 70% EtOH から再結晶する。mp 128°, 無色針状結晶, 収量 1.2 g.

Rheinboldt test 赤色.

$C_9H_9O_2ClS$ 計算値 C 49.90, H 4.19.

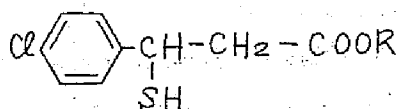
実験値 C 49.60, H 4.41.

(XL) のエステル化, (XLI) ~ (XLVII) の合成

(XL) 4 g を対応するアルコール (無水) 50~60 cc に溶解し、(XXXI) のエステル化と同じ方法で (XL) をエステル化した。合成したエステルの bp および元素分析値は Table XL に示すとおりである。無色油状物質, 収量 1.5~2 g

Rheinboldt test, 赤色

Table XL



R	bp (°/mmHg)	分子式	計算値		実験値	
			C	H	C	H
(XLI) CH_3	147.5~148/5	$C_{10}H_{11}O_2ClS$	52.06	4.77	52.34	4.99
(XLII) C_2H_5	149~150/3	$C_{11}H_{13}O_2ClS$	53.99	5.32	54.15	5.33
(XLIII) C_3H_7	168/7	$C_{12}H_{15}O_2ClS$	55.71	5.80	55.85	6.02
(XLIV) <i>iso</i> - C_3H_7	157~158/6	$C_{12}H_{15}O_2ClS$	55.71	5.80	55.55	6.01
(XLV) C_4H_9	168/5	$C_{13}H_{17}O_2ClS$	57.25	6.24	57.29	6.47
(XLVI) <i>iso</i> - C_4H_9	172/6	$C_{14}H_{19}O_2ClS$	58.64	6.63	59.01	6.67

β -Mercapto-p-methoxyhydrocinnamic Acid (XLVII)

ethyl p-methoxycinnamate 15 g, triethylamine 10 g
を無水 $CHCl_3$ 100 cc に溶解し、 H_2S 13~14 cc を上記のように加
(131)

え、加圧下室温に放置する。反応液を希HCl、水で洗淨後、CHCl₃ 滴去し、10% NaOH 100 ccを残渣に加え、水浴上30分加温する。放冷後Et₂O抽出、Et₂O層から *ethyl p-methoxycinnamate* 5gを回収、水層をHCl酸性とし、(XLVII)の結晶および油状物質析出、(XLVII)を析取し、50% EtOHから再結晶する。mp 96.5° 無色針状結晶、収量 4g, *Rheinboldt test* 赤色

C₁₀H₁₂O₃S 計算値 C 56.60, H 5.70, S 15.08

実験値 C 56.72, H 5.94, S 14.80

油状物質は *Rheinboldt test* に赤色に呈色し、(XLVIII)と考えられるが、蒸留によって精製できない。

(XLVII)のエステル化

(XLVII) 3gを無水EtOH 50 ccに溶解し、上記のようにHClガスを用いてエステル化する。反応液から溶媒溜去後、残留物をEt₂Oに溶解、水洗、Na₂SO₄で乾燥後、Et₂O溜去、残渣を減圧蒸溜する。bp 168~175°の油状物質1gを得る。それより無色針状結晶0.5g析出、mp 166°, *p-methoxycinnamic acid*の標品と混融しても融点降下を認めない。*p-methoxycinnamic acid*を分離した残留油状物質は *Rheinboldt test* に陰性である。

β-Mercapto-β-(1-naphthyl) propionic Acid (XLIX)

ethyl β-(1-naphthyl) acrylate 7g, *triethylamine* 2gを無水CHCl₃ 60 ccに溶解し、H₂S 15 ccを上記のように加え、反応液を同様に処理する。

(XLIX)を析出し、EtOHから再結晶する。

mp 140°, 無色針状結晶、収量 4g, *Rheinboldt test* 赤色。

C₁₃H₁₂O₂S 計算値 C 67.23, H 5.21, S 13.78

実験値 C 67.04, H 5.24, S 14.08

Ethyl β-Mercapto-β-(1-naphthyl) propionate (L)

(XLIX) 1 g, 濃 H_2SO_4 3 cc を無水 EtOH 20 cc に加え, 5 時間置流する。溶媒溜去し, 残渣を氷水 100 cc に注ぎ, Et_2O 抽出, 水洗, Na_2SO_4 で乾燥, Et_2O 溜去, 残渣 (L) を減圧蒸留する。

bp 5 178°, 無色油状物質, 収量 0.5 g, Rheinboldt test, 赤色

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 69.21, H 6.20, S 12.29

実験値 C 69.67, H 6.55, S 11.90

β -Mercapto- β -(2-furyl) propionic Acid (LI)

ethyl β -(2-furyl) acrylate 20 g, triethylamine 10 g
を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し, H_2S 20 cc を上記のように加え, 同様に処理する。(LI) が析出, 濾取し, 水から再結晶する。mp 87°, 無色板状結晶, 収量 10 g, Rheinboldt test 赤色。

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ 計算値 C 48.84, H 4.68, S 18.60

実験値 C 49.03, H 4.80, S 18.40

Ethyl β -Mercapto- β -(2-furyl) propionate (LII)

(LI) 3 g, 濃 H_2SO_4 4 cc, 無水 EtOH 30 cc を用いて上記の方法を用いて (LI) をエステル化する。bp 13 123°, 無色油状物質, 収量 2 g, Rheinboldt test 深赤色。

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ 計算値 C 53.99, H 6.04

実験値 C 54.39, H 6.20

β -Mercapto- β -(2-thienyl) propionic Acid (LIII)

ethyl β -(2-thienyl) acrylate 10 g, triethylamine 5 g
を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し, H_2S 15 cc を上記のように加え, 加圧下、窒素に 2 週間放置する。反応液を同様に処理し, HCl 酸性にして遊離した油 (LIII) を Et_2O 抽出し, 水洗, Na_2SO_4 で乾燥後, Et_2O 溜去, 残渣を減圧蒸留する。

bp 4 160~164°, 無色油状物質, 放置すれば固化, mp 56°, 無色針状結晶, 収量 4 g。

Rheinboldt test 赤色

$C_7H_8O_2S_2$ 計算値 C 44.69, H 4.29, S 33.02

実験値 C 44.82, H 4.52, S 33.16

$CHCl_3$ 層から原料の *ethyl β -(2-thienyl)acrylate* 5g 回收
 $bp_4 115^\circ$

Ethyl β -Mercapto- β -(2-thienyl)propionate (LIV)

(LIII) 3g, 濃 H_2SO_4 4cc, 無水 $EtOH$ 30cc を用いて上記のよう
に (LIII) をエステル化する。

$bp_4 124 \sim 129^\circ$, 無色油状物質, 収量 1.5g. *Rheinboldt test*
赤色。

$C_9H_{12}O_2S_2$ 計算値 C 50.00, H 5.60, S 29.60

実験値 C 49.86, H 5.73, S 29.31

Ethyl α -Cyanocinnamate $\wedge H_2S$ の附加反応

ethyl α -cyanocinnamate 10g, *triethylamine* 5g を
無水 $CHCl_3$ 100cc に溶解し, H_2S 15cc を上記のように加え、加
圧下、室温に 1 週間放置する。反応液を希 HCl , 水で洗浄後、10%
 $NaOH$ で抽出する。 HCl 酸性とし、蒸餾した油状物質を Et_2O 抽出
し、 Et_2O 溜去、析出したものを除き、残渣を減圧蒸溜し、 $bp_6 122^\circ$
の油状物質 (*Rheinboldt test* 陰性) 1g を得たが、確認し得ず。
 $CHCl_3$ から 3g の無色油状物質を得る。放置すれば固化する。
 $bp_7 163^\circ$, $mp 124^\circ$, *stilbene* の標品と混融して融点降下を認めない。

$C_{14}H_{12}$

計算値 C 93.29, H 6.71

実験値 C 93.59, H 6.74

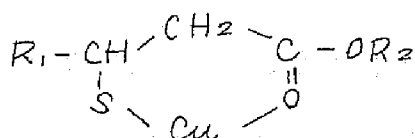
Cu キレート の合成














β -mercapto acid ester の $EtOH$ 溶液と等モルの $Cu(OAc)_2$
水溶液を混じり、水浴上振盪しながら数分間加温する。黄色の油状物



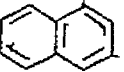


質が析出、Et₂O 抽出，あるいは傾斜して溶媒をのせき，水洗後 Cu キレート の粗品を得、これを下記に示す方法で精製する。収率 35~40 %。

合成した Cu キレート の mp. 元素分析値は Table XL I に示す。

Table XL I



R ₁	R ₂	mp ^{°C}	精製	分子式	計算値			実験値		
					C	H	Cu	C	H	Cu
(LV) 	CH ₃	112	(A)	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ SCu	46.41	4.26	24.79	46.42	4.25	24.56
(LVI) 	C ₂ H ₅	68~70	(B)	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ SCu	48.44	4.77	23.30	48.37	4.92	23.11
(LVII) 	C ₃ H ₇	50	(B)	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ SCu	50.25	5.23	22.17	50.45	5.20	22.43
(LVIII) 	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	132	(A)	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ SCu	50.25	5.23	22.17	49.86	5.25	22.55
(LIX) 	C ₄ H ₉	45~50	(C)	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ SCu	51.91	5.66	21.13	52.30	5.88	20.94
(LX) 	<i>tert.</i> -C ₄ H ₉	94~95	(C)	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ SCu	51.91	5.66	21.13	51.63	5.66	21.41
(LXI) 	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	oil	(A)	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ SCu	53.42	6.04	20.19	54.97	6.69	19.99
(LXII) 		111~112	(B)	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ SCu	56.16	4.06	19.81	55.55	3.94	20.57
(LXIII) 	CH ₃	131	(E)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ ClSCu	40.96	3.75	21.67	40.91	3.51	21.92
(LXIV) 	C ₂ H ₅	122~122.5	(E)	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ ClSCu	43.00	3.91	20.68	44.23	4.37	19.65
(LXV) 	C ₃ H ₇	100~100.5	(E)	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ ClSCu	44.86	4.36	19.78	43.68	4.16	20.30
(LXVI) 	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	82~83	(E)	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ ClSCu	44.86	4.36	19.78	44.39	4.49	18.62

(LXXII)		C_6H_9	92-93 (E)	$C_{13}H_{14}O_2SCu$	46.57	4.77	18.96	46.52	4.73	19.14
(LXXIII)		$iso-C_6H_{11}$	115-116 (E)	$C_{14}H_{18}O_2SCu$	48.14	5.16	18.19	47.60	5.28	18.99
(LXXIV)		$C_{10}H_7$	89-90 (D)	$C_{15}H_{15}O_2SCu$	55.81	4.65	19.69	54.98	4.80	20.46
(LXXV)		C_8H_7	119 (F)	$C_9H_{11}O_3SCu$	41.14	4.19	24.21	41.35	4.40	24.69
(LXXVI)		C_4H_3S	122 (D)	$C_9H_9O_2S_2Cu$	38.78	3.95	22.80	38.94	3.95	22.50

(A) Et_2O に溶解し、*petr.*, *ether* を加えて再沈殿する。

(B) $EtOH$, *petr.*, *ether* の混液から再結晶する。

(C) 50% $EtOH$ から再結晶する。

(D) $CHCl_3$ に溶解し、 $EtOH$ を加えて再沈殿する。


(E) $EtOH$ から再結晶する。















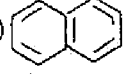


(F) $CHCl_3$, $EtOH$ の混液に溶解し、*petr.*, *ether* を加えて再沈殿する。

Ni キレート の 合成

β -mercapto acid ester の $EtOH$ 溶液と等モルの $Ni(OAc)_2 \cdot EtOH$ 溶液を混じ、数分間振盪する。レンガ赤色の Ni キレートが析出する。ろ取し、50% $EtOH$, 水で洗淨する。元素分析値および mp は Table XLII に示す。収率 80~85%

Table XLII

		$ \begin{array}{c} R_1-CH-CH_2-C-OR_2 \\ \quad \quad \quad \\ S \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad Ni^{2+} \end{array} $		計算値			実験値		
R_1	R_2	mp (decomp) ($^{\circ}C$)	分子式	C	H	Ni	C	H	Ni
(LXXVII) 	CH_3	184~185	$C_{20}H_{22}O_4S_2Ni$	53.49	4.91	13.08	53.35	5.03	12.91

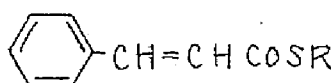
(LXXIII)		C_2H_5	190~192	$C_{22}H_{26}O_4S_2Ni$	55.33	5.45	12.30	55.73	5.65	12.81
(LXXIV)		C_3H_7	189~190	$C_{24}H_{30}O_4S_2Ni$	57.06	5.94	11.63	57.19	6.14	11.88
(LXXV)		<i>iso</i> - C_3H_7	184~185	$C_{22}H_{26}O_4S_2Ni$	57.06	5.94	11.63	57.09	6.23	11.63
(LXXVI)		C_4H_9	182	$C_{26}H_{34}O_4S_2Ni$	58.56	6.43	11.01	58.44	6.68	11.23
(LXXVII)		<i>tert.</i> - C_4H_9	185~186	$C_{26}H_{34}O_4S_2Ni$	58.56	6.43	11.01	58.76	6.37	11.69
(LXXVIII)		<i>iso</i> - C_5H_{11}	178~180	$C_{28}H_{38}O_4S_2Ni$	59.93	6.78	10.47	60.20	6.95	10.19
(LXXIX)			137	$C_{30}H_{26}O_4S_2Ni$	62.86	4.54	10.25	52.66	5.00	10.68
(LXXX)		$-CH_3$	174.5	$C_{20}H_{20}O_4Cl_2S_2Ni$	46.42	4.25	11.34	47.35	4.35	10.89
(LXXXI)		C_2H_5	174~175	$C_{22}H_{24}O_4Cl_2S_2Ni$	48.38	4.40	10.76	48.89	4.73	11.06
(LXXXII)		C_3H_7	172	$C_{24}H_{28}O_4Cl_2S_2Ni$	50.20	4.88	10.23	49.93	4.99	10.38
(LXXXIII)		<i>iso</i> - C_4H_9	177~178	$C_{24}H_{28}O_4Cl_2S_2Ni$	50.20	4.88	10.23	50.88	5.22	9.97
(LXXXIV)		C_4H_9	175~176	$C_{26}H_{32}O_4Cl_2S_2Ni$	51.85	5.65	9.76	51.55	5.41	9.82
(LXXXV)		<i>iso</i> - C_5H_{11}	175~176	$C_{28}H_{36}O_4Cl_2S_2Ni$	53.36	5.72	9.72	53.29	5.90	9.53
(LXXXVI)		C_2H_5	165	$C_{30}H_{30}O_4S_2Ni$	62.42	5.24	10.17	62.86	5.34	9.97
(LXXXVII)		C_2H_5	151	$C_{18}H_{22}O_6S_2Ni$	47.29	4.82	12.87	47.44	5.22	13.17
(LXXXVIII)		C_2H_5	165~167	$C_{18}H_{22}O_4S_4Ni$	44.20	4.50	12.01	43.57	4.78	12.57


III) 第3章 実験の部.

Thiocinnamic acid の S-ester 類の合成

thiol 0.05 mole を乾燥 pyridine 50 cc に溶解し, cinnamoyl chloride 0.05 mole を氷冷下に少量ずつ加え, 攪拌, 均質にし, 1 夜放置する。反応液を氷冷した 20% H₂SO₄ 200 cc に注加し, 遊離した油状物質または液酸を Et₂O 抽出, 水, NaHCO₃ 水の順に洗浄, Na₂SO₄ で乾燥, Et₂O 除去, 残渣を減圧蒸溜あるいは再結晶する。

Table XLIII



R.	bp (mmHg)	収率 (%)	分子式	計算値			実験値		
				C	H	S	C	H	S
iso-C ₃ H ₇ *	135~137/4	72	C ₂ H ₁₄ O ₂ S	69.88	6.84		68.84	7.02	
C ₄ H ₉ *	143/4	73	C ₃ H ₁₆ O ₂ S	70.89	7.32		70.68	7.41	
iso-C ₅ H ₁₁ *	166/4	65	C ₄ H ₁₈ O ₂ S	71.77	7.74	13.66	71.50	8.03	13.57
C ₁₂ H ₂₅ **	(49)	75	C ₂₁ H ₃₂ O ₂ S	75.86	9.70	9.62	75.97	9.88	9.49
 **	(91)	74	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ S	74.99	5.03	13.32	74.93	5.08	13.44

** EtOH から再結晶する。無色針状結晶。

* 無色油状物質

S-Ethyl β-Mercapto thiohydrocinnamate (LXXXIX)

S-ethyl thiocinnamate 8 g, triethylamine 3 g, 無水 CHCl₃ 100 cc を加圧瓶中で混合し, Me₂CO-ドライアイスで -70~-80° に冷却し, 乾燥 H₂S ガスを通じて液化し, 10~12 cc の H₂S を通じて後, 密封, 加圧下 1 週間室温に放置する。過剰の H₂S を除いて後, 反応液を希 HCl, 水で洗浄, Na₂SO₄ で乾燥, 溶媒除去, 残渣を分溜する。原料エステル 2 g を回収した後, (LXXXIX) の溜分を再蒸溜して精製する。bp 166°, 淡黄色油状 (138)

助剤. 収量 4 g, Rheinboldt test 赤色.

$C_{11}H_{14}OS_2$ 計算値 C 58.40, H 6.24.

実験値 C 58.67, H 6.33.

S-Isopropyl β -Mercaptothiohydrocinnamate (XC)
S,S'-Diisopropyl β,β' -Dithiobis (thiohydrocinnamate)
(XC')

S-isopropyl thiocinnamate 8 g, triethylamine 3 g. を無水 $CHCl_3$ 100 cc に溶解し、 H_2S 10 cc を加え、上記のように反応する。反応液を同様に処理し、残渣を分溜、原料エステル 2 g を回収後、(XC) の溜分を得、再蒸溜して精製する。bp 150~154°, 淡黄色油状物質, 収量 3 g, Rheinboldt test, 赤色.

$C_{12}H_{16}OS_2$ 計算値 C 59.99, H 6.71, S 26.64.

実験値 C 60.11, H 6.51, S 26.45.

蒸溜残渣から (XC') が得られ, petr ether から再結晶する。

mp 125°, 無色針状結晶, 収量 0.3 g, Rheinboldt test, 呈色しない。

$C_{24}H_{30}O_2S_4$ 計算値 C 60.24, H 6.32, S 26.75.

実験値 C 60.61, H 6.47, S 26.49.

S-Butyl β -Mercaptothiohydrocinnamate (XC1)

S-butyl thiocinnamate 8 g, triethylamine 3 g. を無水 $CHCl_3$ 100 cc に溶解し、 H_2S 10 cc を加え、上記のように反応する。反応液を同様に処理し、残渣を分溜する。原料エステル 2 g 回収後、(XC1) の溜分を得、再蒸溜して精製する。bp 165~168° 淡黄色油状物質, 収量 3 g, Rheinboldt test, 赤色.

$C_{13}H_{18}OS_2$ 計算値 C 61.40, H 7.14, S 25.17.

実験値 C 61.58, H 7.36, S 24.96.

S-Isopentyl β -Mercaptothiohydrocinnamate (CXII)

(13%)

S-isopentyl thiocinnamate 5 g, *triethylamine* 2 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 10 cc を加え、上記のように反応する。反応液を同様に処理し、残渣を分溜、原料エステル 1 g 回収後、(XCII) の溜分を得、再蒸溜して精製する。bp 157~158°, 淡黄色油状物質、収量 3 g, *Rheinboldt test* 赤色

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ 計算値 C 62.67, H 7.51, S 23.86

実験値 C 62.06, H 7.12, S 23.01

S-Dodecyl β -Mercaptothiohydrocinnamate (XCIII)

S-dodecyl thiocinnamate 7 g, *triethylamine* 2 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を上記のように加え、初圧下室温に 10 日間放置する。反応液を同様に処理した後、残渣を分溜する。*dodecylmercaptan* (bp 105~110°) が初溜として少量得られた後、(XCIII) の粗品が bp 130~150° で 2 g 溜出、残渣から原料エステル 3 g が回収された。粗 (XCIII) を EtOH に溶かし、 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 水溶液を加えて、*Pb-mercaptide* を得。濾取、 EtOH 、水で洗淨する。*Pb-mercaptide* を Et_2O にけんじくし、 H_2S を通す。遊離した PbS を濾取し、濾液より溶媒溜去、(XCIII) の純品を得る。淡黄色粘稠性油状物質、*Rheinboldt test*, 赤色、収量 1 g.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{OS}_2$ 計算値 C 68.82, H 9.35

実験値 C 69.14, H 9.81

S-Phenyl β -Mercaptothiohydrocinnamate (XCIV)

phenyl thiocinnamate 7 g, *triethylamine* 3 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を加え、上記のように反応する。反応液を同様に処理した後、残渣を分溜する。*thiophenol* が初溜として少量得られた後、(XCIV) の溜分を得、再蒸溜して精製する。bp 155°, 淡黄色油状物質、収量 1 g, *Rheinboldt Test* 赤色、

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}_2$ 計算値 C 65.69, H 5.15

実験値 C 65.72, H 5.32.

S-Benzyl β -Mercaptothiohydrocinnamate (XCV),
S,S'-Dibenzyl β,β' -Thiobis(thiohydrocinnamate)
(XCV')

S-Benzyl thiocinnamate 7 g, triethylamine 4 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を加え、上記のように反応する。反応液を同様に処理し、残渣を分溜する。benzylmercaptan が少量得られた後、b.p. 160 ~ 168° の (XCV), および b.p. 2 (188° の (XCV')) の油分を得る。

(XCV) は上記のように Pb-mercaptide を経て精製する。淡黄色油状物質、収量 0.5 g, Rheinboldt test, 赤色。

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}_2$ 計算値 C 66.66, H 5.59.

実験値 C 65.82, H 5.24.

(XCV') を再蒸溜して精製する。橙褐色油、収量 1 g, Rheinboldt test, 呈色しない。

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_3$ 計算値 C 70.83, H 5.57, S 17.74

実験値 C 70.31, H 5.44, S 17.09.

Cu キレート の 合成

β -Mercapto thiolic acid ester の EtOH 溶液と過剰の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 水溶液を混じり、水浴上、数分間煮沸しつつ加温する。黄色結晶性の Cu キレートが遊離する。傾斜して溶媒を除き、残渣と水洗、放置すると固化する。 CHCl_3 に溶解し、EtOH を加え、析出する泥殿を濾取、この再泥殿をくりかえす。Cu キレートの粗品を分離した溶液に 10% NaOH を加え、数分間水浴上加温、濾過、濾液と HCl 酸性とし、 Et_2O 抽出、溶媒遠去、少量の針状晶 (mp 145°) を得る。 β,β' -dithiodihydrocinnamic acid の標品と混融しても、融点降下を認めない。

Cu キレート mp, 元素分析値を Table XLIV に示す。淡黄色結晶

性粉末，収率 35~40 %

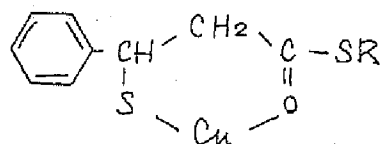
Ni キレート の合成

β -Mercaptothiolic acid ester の EtOH 溶液と過剰の Ni (OAc)₂ 水溶液を混じ、数分間振盪し、放置する。レンガ赤色の Ni キレート析出、2~3 時間後、濾取し、水、EtOH で洗浄する。

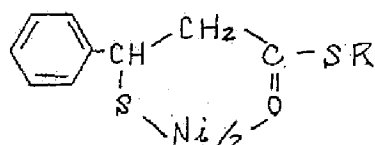
mp. 元素分析値は Table XLIV に示す。


赤色結晶性粉末，収率 65~80 %

Table XLIV.



R	mp (°C)	分子式	計算値			実験値		
			C	H	Cu	C	H	Cu
(XCVI) C ₂ H ₅	95	C ₁₁ H ₁₃ OS ₂ Cu	45.75	4.50	22.01	45.54	4.50	22.19
(XCVII) iso-C ₃ H ₇	98~99	C ₁₂ H ₁₅ OS ₂ Cu	47.60	4.96	20.99	46.96	5.17	20.11
(XCVIII) C ₄ H ₉	79~81	C ₁₃ H ₁₇ OS ₂ Cu	49.28	5.37	20.06	49.54	4.92	19.80
(XCIX) iso-C ₅ H ₁₁	108~109	C ₁₄ H ₁₉ OS ₂ Cu	50.83	5.74	19.21	51.15	5.18	19.62



R	mp(decomp) (°C)	分子式	計算値			実験値		
			C	H	Ni	C	H	Ni
(C) C ₂ H ₅	195~196	C ₂₂ H ₂₆ O ₂ S ₄ Ni	51.90	5.11	11.54	52.89	5.42	11.63
(C1) iso-C ₃ H ₇	191	C ₂₄ H ₃₀ O ₂ S ₄ Ni	53.66	5.59	10.94	54.25	5.74	10.80
(CII) C ₄ H ₉	176	C ₂₆ H ₃₄ O ₂ S ₄ Ni	55.25	6.02	10.39	54.95	6.04	10.62
(CIII) iso-C ₅ H ₁₁	191~193	C ₂₈ H ₃₈ O ₂ S ₄ Ni	56.69	6.41	9.90	56.05	6.10	10.35
(CIV)  CH ₂	118	C ₃₂ H ₃₀ O ₂ S ₄ Ni	60.69	4.74	9.28	59.55	4.66	10.20

IV) 第4章 実験の部

N-(β-Mercaptohydrocinnamoyl)aniline (CV), Bis-(1-phenyl-3-anilino-3-oxopropyl) Disulfide (CV')

N-cinnamoylaniline 3g, triethylamine 3g, 無水 CHCl_3 100cc を加圧瓶中に混合し、 Me_2CO -ドライアイスで $-70 \sim -80^\circ$ に冷却し、乾燥 H_2S ガスを通して液化し、10cc の H_2S が通じられて後、密封、10日間室温に放置後、反応液を希 HCl , 水で洗淨、 Na_2SO_4 で乾燥、溶媒溜去、残渣に 50cc の Et_2O を加える。(CV) の結晶析出、濾取、 EtOH から再結晶する。mp 182° , 無色針状結晶、收量 1g, Rheinboldt test, 呈色しない。

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ 計算値 C 70.30, H 5.51, N 5.47, S 12.48

実験値 C 70.25, H 5.50, N 5.63, S 12.33

Et_2O 溶液を 10% NaOH で抽出、水層を H_2SO_4 酸性とする。少量の結晶が析出、Rheinboldt test 赤色, mp 123° 。次記の実験で得た (CV) の標品と混融しても、融点降下を認めない。

(CV')より(CV)への還元

(CV') 1g, Zn 末 1g, AcOH 40cc を混じ、水浴上 $70 \sim 80^\circ$ に加温しつつ攪拌する。3時間攪拌した後、減圧で溶媒を溜去し、残渣に希 H_2SO_4 30cc を加えた後、 Et_2O 抽出する。水洗後、 Et_2O 溜去、残渣を 50% EtOH から再結晶する。無色板状結晶, mp

124° , 收量 0.5g, Rheinboldt test 赤色

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ONS}$ 計算値 C 70.02, H 5.88, N 5.44, S 12.44

実験値 C 70.07, H 6.08, N 5.28, S 12.39

N-(β-Mercaptohydrocinnamoyl)p-anisidine (CVII), Bis[1-phenyl-3-(p-anisidino)-3-oxopropyl] Disulfide (CV')

N-cinnamoyl-p-anisidine 11g, triethylamine 3g

(43)

無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、 H_2S 15 cc を上記のように加え、加圧下 50° で 3 時間加温後、室温に 7 日間放置する。反応液から過剰の H_2S を除去して後 10 % NaOH で抽出、水層を H_2SO_4 酸性とする。(CVT) の結晶析出、濾取し、70 % EtOH から再結晶する。mp 105° 、無色板状結晶、収量 4 g, *Rheinboldt test* 赤色。

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$ 計算値 C 66.88, H 5.96, N 4.88

実験値 C 66.60 H 6.03, N 4.72

CHCl_3 層を水、希 HCl 、水で洗淨後、 Na_2SO_4 で乾燥、溶媒溜去、 Et_2O を 20 cc 加える。(CVT) 析出、濾取し、 EtOH から再結晶する。mp 184° 、無色針状結晶、収量 7.5 g, *Rheinboldt test* 呈色しない。

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ 計算値 C 67.12, H 5.63, N 4.89

実験値 C 67.30 H 5.88, N 4.79

(CVT') より (CVT) への還元

(CVT') 7 g, Zn 末 7.5 g, AcOH 250 cc を混じ、上記のように反応する。mp 105° 、収量 3.5 g, *Rheinboldt test* 赤色、前記の実験で得た (CVT) の標品と混融しても融点降下を認めない。

N-(β -Mercaptohydrocinnamoyl)-p-chloroaniline (CVT') Bis [1-phenyl-3-(p-chloroanilino)-3-oxopropyl] Disulfide (CVT')

N-cinnamoyl-p-chloroaniline 5 g, triethylamine 2 g を無水 CHCl_3 100 cc に溶解し、上記のように H_2S 10 cc を加え、反応する。無色結晶析出、濾取し、濾液から溶媒溜去、残渣に上記の結晶を加え、10 % NaOH で抽出、 NaOH に不溶の結晶 (CVT') を EtOH -水から再沈殿して精製する。

mp 217° 、無色針状結晶、収量 4 g, *Rheinboldt test* 呈色しない。

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ 計算値 C 61.96, H 4.48, N 4.89

実験値 C 61.72, H 4.79, N 5.17

NaOH 溶液に希 H_2SO_4 を加えて酸性とし、析出した結晶を Et_2O 抽出、 Et_2O 溜去、残渣を $CHCl_3$ から再結晶する。mp 145° , 無色板状結晶、収量 1 g, *Rheinboldt test* 赤色。

$C_{15}H_{14}ONClS$ 計算値 C 61.75, H 4.80, N 4.80

実験値 C 61.46, H 4.75, N 4.71

(C VII) より (C VII) の還元

(C VII) 4 g, Zn 末 5 g, $AcOH$ 180 cc を混じ、上記のように反応する。mp 145° , 収量 1.8 g, *Rheinboldt test* 赤色、前記の実験で得た (C VII) の標品と混融しても融点降下を認めない。

N-Cinnamoylbenzylamine

cinnamoylchloride 10 g の C_6H_6 溶液 50 cc を水冷し、攪拌しつつ benzylamine 13 g の C_6H_6 溶液 30 cc を滴加する。30 分間攪拌を続けた後、反応液から落媒溜去、残渣を水洗し、 $EtOH$ から再結晶する。mp $105 \sim 106^\circ$, 無色針状結晶、収量 12 g。

$C_{16}H_{15}ON$ 計算値 C 80.98, H 6.37, N 5.90

実験値 C 80.73, H 6.53, N 5.67

N-Cinnamoyl-p-chloroaniline

cinnamoylchloride 10 g の C_6H_6 溶液 50 cc, p-chloroaniline 15 g の C_6H_6 溶液 50 cc を上記のように反応する。反応液から落媒溜去、残渣を水洗し、 $EtOH$ から再結晶する。mp 185.5° , 無色針状結晶、収量 8 g。

$C_{15}H_{12}ONCl$ 計算値 C 69.90, H 4.66, N 5.43

実験値 C 69.60, H 4.92, N 5.65

(C VII) の N-フェニールの合成 (C VII)

(CVI)のEtOH溶液に過剰のNi(OAc)₂水溶液を混じ、数分間振盪する。橙赤色のNiキレート(CVII)が析出、濾取し、水、EtOHで洗淨する。mp (decomp) 132~134°, 橙赤色結晶性粉末、収率60%。

C₃₂H₃₂N₂S₂Ni 計算値 C 61.07, H 4.81, Ni 9.33.

実験値 C 60.87, H 5.01, Ni 9.11.

V) 第5章 実験の部

O-Mercaptoacetophenone (CIX)

O-aminoacetophenone hydrochloride (amine 10 g, 濃HCl 20ccより製す)を氷水200ccに溶解し, NaNO₂ 5.1 gの水溶液15ccを0~1°で滴加し、ジアゾ化する。ジアゾニウム塩溶液をK ethyl xanthate 12 g水溶液15ccに撈拌しつつ、40~45°で滴加し、続いて30分間撈拌する。反応液をEt₂O抽出、水洗、10% NaOHで洗淨、CaCl₂で乾燥し、溶媒溜去、残留油状物質をKOH 17.5 gのEtOH溶液50ccに加え、10時間還流する。溶媒を減圧で溜去、水100ccを加え、Et₂O抽出、水層を分取し、水冷し、H₂ガスを直じつつ30% H₂SO₄を加えて酸性にする。

(CIX)が遊離、Et₂O抽出、水洗、CaCl₂で乾燥する。この間、H₂ガスを充満しておく。Et₂O溜去、H₂の存在下に残留油状物質を減圧蒸溜する。bp 115~117°, 黒色油状物質、蒸溜後、徐々に赤色油状物質に変化する。収量1 g, Rheinboldt test 赤色、不発交のため確認できなかった。

O-Mercaptobenzophenone (CX)

O-aminobenzophenone hydrochloride (amine 8.5 g, 濃HCl 8.5 ccより製す)を氷水50ccに加え、NaNO₂ 3.1 g

の水溶液 15cc で $0 \sim 4^\circ$ でジアゾ化する。ジアモニウム塩溶液を *K ethyl xanthate* 8g の水溶液 10cc に攪拌しつつ $40 \sim 45^\circ$ で高加し、続いて 1.5 時間攪拌する。反応液を Et_2O 抽出、水洗、10% NaOH で洗淨、 CaCl_2 で乾燥、 Et_2O 溜去し、残留油状物質を KOH 15g の EtOH 溶液 50cc に加え、5 時間還流する。溶媒を減圧で溜去、水 100cc を加え、 Et_2O 抽出、水層を分取し、10% HCl を加えて酸柱とする。

(CX) が遊離する。 Et_2O 抽出、水洗後、 Na_2SO_4 で乾燥し、 Et_2O 溜去、残渣を減圧蒸溜する。

bp 160° 、無色油状物質、収量 0.6 g.

Rheinboldt test 赤色

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 72.89, H 4.71

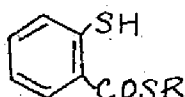
実験値 C 72.19, H 5.10


O-Mercaptothiobenzoic acid の S-ester 類 (CXIV) ~ (CXVII).

の合成

O,O'-dithiodibenzoyl dichloride (*O,O'*-dithiodibenzoyl acid α,α' mole に PCl_5 と作用して製す) の C_6H_6 溶液 80cc を *thiol* (RSH) 0.02 mole 乾燥 *pyridine* 溶液 30cc に水冷下、攪拌しつつ加え、続いて 2 時間攪拌する。室温に 1 夜放置後、反応液を 10% HCl 200cc に注加し、 C_6H_6 層を分取、水洗し、飽和 NaHCO_3 水溶液、水で洗淨、 Na_2SO_4 で乾燥し溶媒溜去、*O,O'*-dithiodi- (*thiobenzoic acid*) の *S-ester* の粗品を得る。精製することなしに、 Σn 末 0.8 mole、 AcOH 50cc と混じ、1 時間還流、溶媒溜去、残渣に 10% H_2SO_4 50cc を加え、水浴上 10 分間加温する。反応液を Et_2O 抽出、水、飽和 NaHCO_3 、水の順に洗淨し、 Na_2SO_4 で乾燥、 Et_2O 溜去し、残渣をくりかえして蒸溜して精製する。淡黄色油状物質、収量 1~1.5g, *Rheinboldt test* 赤色 bp および元素分析値は Table XLV に示す。

Table XLV



R	bp(°C)	分子式	計算値		実験値	
			C	H	C	H
(CXIV) C_2H_5	145~147/4	$C_9H_{10}OS_2$	54.54	5.09	54.37	5.16
(CXV) <i>iso</i> - C_6H_7	125/4	$C_{10}H_{12}OS_2$	56.60	5.70	56.33	5.65
(CXVI) <i>iso</i> - C_6H_{11}	148~152/4	$C_{12}H_{16}OS_2$	59.90	6.71	60.23	6.81
(CXVII) 	*	$C_{13}H_{10}OS_2$	63.41	4.09	63.44	4.09

* 該酯により分解するので Pb-mercaptide を経て精製する。

N,N'-Bis(0-mercaptobenzoyl)ethylenediamine (CXX)

0,0'-dithiodibenzoyl dichloride 2.8 g の乾燥 C_6H_6 溶液 50 cc に ethylenediamine 0.6 g を徐々に加える。N,N'-(0,0'-dithiodibenzoyl)ethylenediamine と思われる結晶 1.5 g が析出，濾取し，Zn 末 0.4 g， $AcOH$ 50 cc と混じ，5 時間還流する。溶媒溜去後，残渣に 5% $NaOH$ 20 cc を加え，濾過し，濾液に希 H_2SO_4 を加えて酸性とし，析出した結晶 (CXX) を濾取，再び $NaOH-H_2SO_4$ を再沈殿をくりかえして精製する，
mp 189°，無色針状結晶，収量 0.5 g，Rheinboldt test，赤色。

$C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$	計算値	C 57.83	H 4.85	N 8.43
	実験値	C 57.59	H 5.05	N 8.71

Cu キレート の合成

1) 0-Mercaptophenylketone の Cu キレート (CXXI).

(CX) の $EtOH$ 溶液と過剰の $Cu(OAc)_2$ 水溶液を混じ，水浴上 5 分間振盪する。橙色の Cu キレートが遊離する。濾取し， $EtOH$ 水

で洗淨、 Et_2O から再結晶する。橙褐色結晶性粉末、収率 50%, mp, 元素分析値は Table XLVI に示す。

2) *O*-Mercaptothiobenzoic acid *S*-ester の Cu キレート (CXXII) ~ (CXXIV)

配位子の EtOH 溶液と過剰の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 水溶液を混じ、水浴上 5 分間振盪する。橙赤色の粘稠性油状物質が析出、 CHCl_3 で抽出し、水洗、溶媒を溜去、残留油状物質に Et_2O を加えると固化する。浮取し、 CHCl_3 - Et_2O によって再洗滌して精製する。橙赤色結晶性粉末、収率 40~45%, mp, 元素分析値は Table XLVI に示す。

3) *O*-Mercaptobenzoic acid amide の Cu キレート (CXXV)

(CXXIX) の EtOH 溶液と過剰の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 水溶液を混じ、水浴上 5 分間振盪する。淡黄色の泥状物が遊離、浮取し、 Et_2O , CHCl_3 の溶液に加える。不溶の物質を浮取、mp 232° , *N,N'*-*O,O'*-*di*-thiodibenzoyl) aniline の標品と混融しても融点降下を認めず。収率 47%。

溶液より減圧下溶媒溜去、Cu キレートの粗品を得、 CHCl_3 - Et_2O で再洗滌して精製する。

淡黄色結晶性粉末、収率 46%, mp, 元素分析値は Table XLVI に示す。

Ni キレートの合成

1) *O*-Mercaptobenzoic acid ester の Ni キレート (CXXVI), (CXXVII)

配位子の EtOH 溶液と過剰の $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 水溶液を混じ、数分間振盪する。橙赤色の Ni キレートが析出、浮取し、水、 EtOH で洗淨する。橙赤色結晶性粉末、収率 70~75%, mp, 元素分析値は Table XLVI に示す。

2) O-Mercaptothiobenzoic acid S-ester の Ni キレート (CXXXVII) ~ (CXXX)

上記と同様に反応する。反応液を2時間放置後、析出した Ni キレートを採取、水洗、EtOH で洗浄する。橙赤色結晶性粉末、収率75%、mp、元素分析値は Table XLVI に示す。

3) O-Mercaptobenzoic acid amide の Ni キレート (CXXXI)
上記と同様に反応、処理して Ni キレートを得る。橙赤色結晶性粉末、収率70%、mp、元素分析値は Table XLVI に示す。

Co キレートの合成

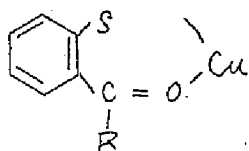
1) O-Mercaptobenzoic acid ester の Co キレート (CXXXII), (CXXXIII)

配位子の EtOH 溶液と過剰の $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 水溶液を混じ、5分間振盪する。緑色の Co キレートが析出、 Et_2O で抽出、水洗し、溶媒を減圧下、室温で溜去する。残渣を EtOH-petroleum ether で再溶解して精製する。緑色針状結晶、収率75%、mp、元素分析値は Table XLVI に示す。

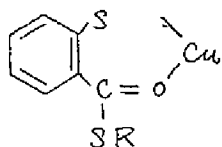
2) O-Mercaptothiobenzoic acid S-ester の Co キレート (CXXXIV) ~ (CXXXVI)

配位子の EtOH 溶液と過剰の $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 水溶液を混じ、5分間振盪する。褐色の油状物質が遊離、 CHCl_3 で抽出、水洗し、減圧下、室温で溶媒を溜去する。残渣の Co キレートを $\text{CHCl}_3\text{-Et}_2\text{O}$ から再溶解して精製する。黄緑色結晶性粉末、収率30~40%、mp、元素分析値は Table XLVI に示す。

Table XLVI.

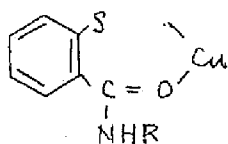


R	mp(°C)	分子式	計算値			実験値		
			C	H	Metal	C	H	Metal
(CXXI)	117~118	C ₁₃ H ₉ OSCu	56.43	3.28	22.95	56.59	3.49	22.97

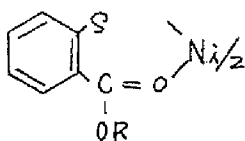


(CXXII) C ₂ H ₅	218~219	C ₉ H ₉ OS ₂ Cu	41.46	3.48		41.50	3.79	*
(CXXIII) <i>iso</i> -C ₃ H ₇	222	C ₁₀ H ₁₁ OS ₂ Cu	43.71	4.01	23.13	43.79	4.04	22.94
(CXXIV) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	175	C ₁₂ H ₁₅ OS ₂ Cu	47.60	4.99	20.99	47.53	5.24	19.69

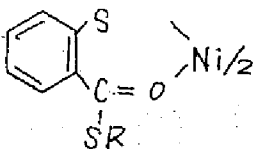
*示-夕-定せず.



(CXXV)	183~185	C ₁₃ H ₁₀ ONS Cu	53.52	3.43	21.78	54.02	3.66	21.19
--------	---------	----------------------------------------	-------	------	-------	-------	------	-------

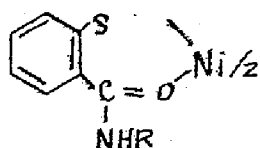



(CXXVI) C ₂ H ₅	198	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ S ₂ Ni	51.74	4.28	13.95	51.55	4.54	14.25
(CXXVII) <i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	168~169	C ₂₄ H ₃₀ O ₄ S ₂ Ni	57.06	5.99	11.62	56.83	5.98	11.77

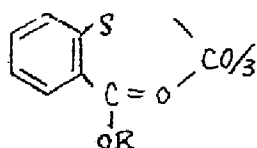


(CXXVIII) C ₂ H ₅	170	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ S ₄ Ni	47.71	3.98	12.96	47.72	4.08	12.40
(CXXIX) <i>iso</i> -C ₅ H ₇	172	C ₂₀ H ₂₂ O ₂ S ₄ Ni	49.93	4.58	12.21	49.64	4.59	13.19

(CXXX) *iso*-C₅H₁₁ 136~138 C₂₄H₃₀O₂S₄Ni 53.66 5.59 10.94 53.06 5.52 10.28

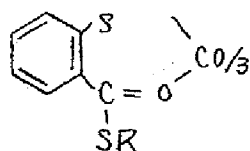


(CXXXI)  208~209 C₂₆H₂₀O₂N₂S₂Ni 60.62 3.89 11.40 60.08 4.19 11.65



(CXXXII) C₂H₅ 110 C₂₇H₂₇O₆S₃Co 53.83 4.49 9.79 54.02 4.75 9.93

(CXXXIII) *iso*-C₅H₁₁ 75~78 C₃₆H₄₅O₆S₃Co 59.35 6.18 8.09 59.23 6.14 8.43



(CXXXIV) C₂H₅ 138~140 C₂₇H₂₇O₃S₆Co 49.86 4.15 9.06 49.04 4.15 10.44

(CXXXV) *iso*-C₅H₇ 125~128 C₃₀H₃₃O₃S₆Co 52.03 4.77 8.51 51.95 4.64 8.81

(CXXXVI) *iso*-C₅H₁₁ 113~116 C₃₆H₄₅O₃S₆Co 55.68 5.80 7.59 55.06 5.50 8.23

Ni キレートの場合は分解液である。

V) 第 6 章 実験の部

Ethyl β-Mercapto-p-chlorocinnamate (CXXXIX)

濃水EtOH 80cc を -5~0° に冷却し、乾燥HCl を通じて飽和し、続いて乾燥H₂S ガスを 15 分間通じ、攪拌しつつ *ethyl p-chloro-benzoylacetate* 5g の乾燥Et₂O 溶液 10cc を滴加する。この

同 H_2S を通り、凝いて攪拌しつつ6時間 H_2S を通ず。及溶液を12時間室温に放置後、溶媒を減圧で溜去し、残渣を Et_2O 抽出、水洗、 Na_2SO_4 で乾燥後、 Et_2O 溜去、残留物を減圧蒸溜し、bp 130 ~ 134.5° の赤色油状物質を得る。これを $EtOH$ 20cc に溶かし、 $Pb(OAc)_2$ 水溶液を加え、沈澱し、 Pb -mercaptide を萃取、水、 $EtOH$ で洗浄、 Et_2O に浮遊し、 H_2S を通ず。 PbS を除去した後、 Et_2O 溜去し(CXXXIX)を純品として得る。赤色油状物質、収量 2g.

$C_{11}H_{10}O_2ClS$ 計算値 C 54.43 H 4.54

実験値 C 54.32 H 4.87

β -Mercaptocinnamic Acid のエステル化

Ethyl β -Mercaptocinnamate (CXXXVIII) の合成

β -mercaptocinnamic acid 3g を無水 $EtOH$ 50cc に溶解し、氷冷下、乾燥 HCl ガスを通じて、飽和後、室温に12時間放置する。溶媒を減圧で溜去し、残渣を Et_2O 抽出、水洗後、 Na_2SO_4 で乾燥 Et_2O 溜去、残留物(CXXXVIII)を減圧蒸溜する。bp 130 ~ 135° 赤色油状物質、収量 1.5g

$C_{11}H_{12}O_2S$ 計算値 C 63.45, H 5.81

実験値 C 63.39, H 5.76

bp は *Reyes* の方法²⁷⁾によって得た(CXXXVIII)のbpと一致する。

Ethyl Phenylpropiolate と Thiourea の付加反応

thiourea 2.1g, ethyl phenylpropiolate 4g を Me_2CO 15cc に加え、25時間加温還流する。溶媒溜去、残渣を $EtOH$ から再結晶し、無色針状結晶、3g 得る。mp 215°, 元素分析値は 2-amino-6-phenyl-1,3,4H-thiazin-4-one の理論値と合致する。

$C_{10}H_8ON_2S$ 計算値 C 58.82, H 3.95, N 13.72, S 15.67

実験値 C 58.59 H 4.16, N 14.00, S 15.60

Cu キレート の合成 (CXLT) ~ (CXLV)

α, β -unsat. β -mercaptoacid ester の EtOH 溶液と過剰の Cu(OAc)₂ 水溶液を混じ、水浴上数分間振盪しつつ加温する。橙色の結晶性油状物質が遊離、Et₂O 抽出、水洗し、溶媒溜去、残渣に petr. ether を加えると固化する。濾取し、CHCl₃-EtOH で再溶解をくりかえして精製する。

Cu キレートの mp および元素分析値は Table XLII に示す。黄橙色結晶性粉末、収率 50~60 %。

Ni キレート の合成 (CXLVI) ~ (CXLVII)

α, β -unsat. β -mercaptoacid ester の EtOH 溶液と過剰の Ni(OAc)₂ 水溶液を混じ、数分間振盪する。橙赤色の Ni キレートが遊離、濾取し、水、EtOH で洗浄する。mp および元素分析値は、Table XLVII に示す。橙赤色結晶性粉末、収率 80~90 %。

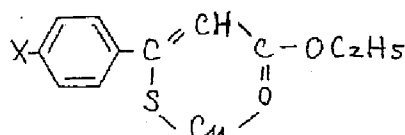
Co キレート の合成 (CXLIX), (CL)

α, β -unsat. β -mercaptoacid ester の EtOH 溶液と過剰の Co(OAc)₂ 水溶液を混じ、数分間振盪する。褐色油状物質が遊離、Et₂O 抽出、水洗し、溶媒を室温で減圧で溜去する。溜去中、緑色の Co キレートが徐々に析出、濾取し、水および少量の Et₂O で洗浄する。mp および元素分析値は Table XLVII に示す。緑色針状結晶、収率 60 %。

Fe キレート の合成 (CLI) ~ (CLIII)

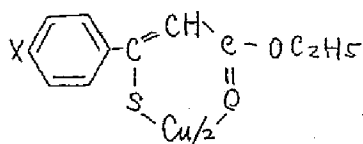
α, β -unsat. β -mercaptoacid ester の EtOH 溶液と過剰の FeCl₃ 水溶液を混じ、数分間振盪する。緑色の油状物質が遊離、Et₂O 抽出、水洗し、溶媒を減圧溜去する。残留油状物質に petr. ether を加えると Fe キレートは固化する。濾取し、水、petr. eter で洗浄する。mp および元素分析値は Table XLVII に示す。緑色結晶性粉末、収率 40~50 %。

Table XLVII.

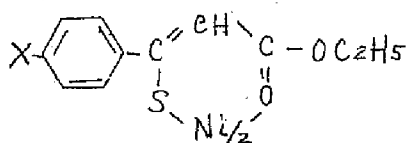
Cu キレート

X	mp (°C)	分子式	計算値			実験値		
			C	H	Metal	C	H	Metal
(CXLIID) H	188~190	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ SCu	48.80	4.07	23.48	48.84	4.03	23.61
(CXLIIE) Cl	218~220	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ ClSCu	43.20	3.30		43.26	3.48	*
(CXLIIF) NO ₂	—	C ₁₁ H ₁₀ O ₄ NSCu	41.84	3.19	20.12	41.26	3.59	21.70

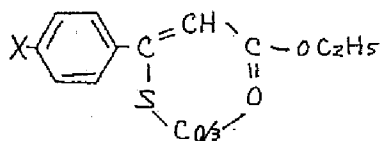
* 示 - タ - 一 発 せ ぬ .



(CXLY) NO ₂	173~175	C ₂₂ H ₂₀ O ₈ N ₂ S ₂ Cu	46.52	3.54	11.19	46.58	3.71	11.89
------------------------	---------	---------------------------------------------------------------------------------	-------	------	-------	-------	------	-------

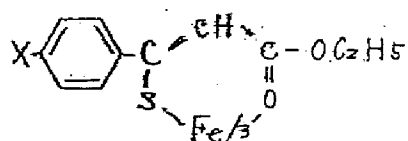
Ni キレート

(CXLVII) H	198~200	C ₂₂ H ₂₂ O ₄ S ₂ Ni	55.85	4.65	12.42	55.56	4.84	12.72
(CXLVIII) Cl	214~215	C ₂₂ H ₂₀ O ₄ Cl ₂ S ₂ Ni	48.74	3.71	10.83	49.00	4.01	11.07
(CXLVIII) NO ₂	245	C ₂₂ H ₂₀ O ₈ N ₂ S ₂ Ni	46.92	3.55	10.43	46.84	3.68	11.06

Co キレート

(CXLIIX) H	184~186	C ₃₃ H ₃₃ O ₆ S ₃ Co	58.24	4.85	8.66	57.36	4.99	8.67
(CL) NO ₂	187	C ₃₃ H ₃₀ O ₁₂ N ₃ S ₃ Co	48.59	3.68	7.23	48.74	3.63	7.54

Fe π L - h



(CL I)	H	139~140	C ₃₃ H ₃₃ O ₆ S ₃ Fe	58.50	4.86	8.25	58.24	4.90	8.28
(CL II)	Cl	114~115	C ₃₃ H ₃₀ O ₆ Cl ₃ S ₃ Fe	50.75	3.84	7.15	51.83	3.93	7.46
(CL III)	NO ₂	158~160	C ₃₃ H ₃₀ O ₁₂ N ₃ S ₃ Fe	48.74	3.66	6.87	48.77	3.92	6.38

引用文献

- 1) G. Schwarzenbach : *Anal. Chem.* 32, 6 (1960)
- 2) N.V. Sidwick : *J. Chem. Soc.* 1941, 441
- 3) D.L. Lenssing, I.M. Kolthoff : *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3904 (1953)
- 4) R. Přibil, Z. Roubal : *Chem. Listy* 48, 818 (1954)
- 5) R. Berg : *Z. anal. chem.* 109, 305 (1937)
- 6) Z. Földi, J. Kollonisch : *J. Chem. Soc.* 1948, 1683
- 7) E. Fromm : *Ann.* 394, 301 (1912)
- 8) S. G. Tandon : *Anal. Chem.* 32, 194 (1959)
- 9) H. Rheinboldt : *chem. Ber.* 59, 1311 (1926)
- 10) R. Brown, W.E. Jones : *J. Chem. Soc.* 1951, 3315
- 11) M. S. Kharasch, C.F. Fuchs : *J. Org. Chem.* 13, 97 (1948)
- 12) J. Gierer, B. Alfredsson : *Chem. Ber.* 90, 1240 (1957)
- 13) M. Gina : *Gazz. chim. ital.* 46, I, 293 (1916)
- 14) M. Irving, G.H. Kolatz et al : *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2920 (1954)
- 15) C.E. Крѣмер Забоицкая 26, [10] 1104. (1954)
科学技术文献速報, Vol. 4, No 5, 3305912 (1961)
- 16) E. Fischer, W. Brieger : *Chem. Ber.* 47, 2469 (1914)
- 17) K.W. Wheeler : *U. S. Pat.* 2,585,064 (1952)
- 18) E. Büllmann, E.H. madsen : *Ann.* 402, 339 (1914)
- 19) E.B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 471 (1950) Interscience Publishers, INC, New York.
- 20) 関戸栄一 : *日化* 80, 63 (1959)
- 21) T. Bersin : *Z. anal. Chem.* 85, 428 (1931)
- 22) Hochster Farbw : *D.R.P.* 198,509 (*Frdl.* 9, 577 (1908))
- 23) A. Wagner, H.J. Becher et al : *Chem. Ber.* 89, 1708 (1956)
- 24) E. Mayer : *ibid.* 42, 1134 (1909)
- 25) A. Reissert, E. mauns : *ibid.* 61, 1312 (1928)

- 26) B. Tormetta, S. Angello: *Ann. chim.* 48, 581. (1958)
(C.A. 53, 6159 (1959))
- 27) Z. Reyes, R.M. Silverstein: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6367
(1958)
- 28) H. Irving, R.J.P. Williams: *Nature* 162, 746 (1948)
- 29) 石路守三, 山根貞弘; *薬誌* 77, 386 (1957)
- 30) 後藤秀弘; *日化* 54, 725 (1933)
- 31) J.F. Flagg: *J Am chem, Soc.* 65, 2346 (1943)
- 32) H. Irving, R.J.P. Williams: *J Chem. Soc.* 1949, 1841
- 33) E.B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of
Metals" 474 (1950) Interscience Publishers, INC, New York.
- 34) *ibid.*, 281
- 35) 上野景平; *化学領域* 15, 402 (1961)